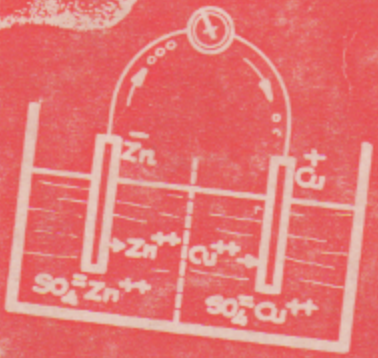
QUIMICA

PARA PREUNIVERSITARIO



JOSE R. SORIANO SILVESTRE
ENRIQUE VALERO BLANCO

230
(A-L
070168

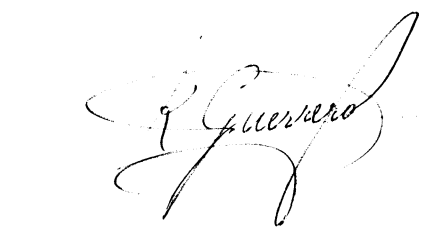
QUIMICA

PARA PREUNIVERSITARIO

QUIMICA

PARA

PREUNIVERSITARIO



JOSE R. SORIANO SILVESTRE
CATEDRATICO NUMERARIO DE INSTITUTO

Y

ENRIQUE VALERO BLANCO
PROFESOR ADJUNTO NUMERARIO DE INSTITUTO

JOSE R. SORIANO SILVESTRE
ENRIQUE VALERO BLANCO
1965

DEPÓSITO LEGAL. V. 2126.—1965.
NÚM. REGISTRO: V. 798.—65.

Tipografía Artística Puertes, S. L. - Palleter, 40 - Teléfono 25 06 77 - Valencia

CAPITULO 1

Teoría atómico-molecular

MATERIA: SUS PROPIEDADES GENERALES.—El concepto de materia es difícil de explicar y no puede definirse en términos sencillos. Se dice que la *materia es la esencia misma de los cuerpos,* es decir, aquello de que están formados y que es la causa de las propiedades generales de los mismos, siendo los cuerpos porciones limitadas de materia.

Las propiedades generales de los cuerpos, que son las de la materia, son fundamentalmente tres: la inercia, la masa y la gravedad o peso.

La inercia es la propiedad por la cual un cuerpo tiende a permanecer en el estado de reposo o de movimiento uniforme en que se encuentre mientras una causa exterior (fuerza) no le obligue a cambiar. Cuando sobre un cuerpo actúa una fuerza exterior, le imprime, pues, una aceleración, y recibe el nombre de *masa inerte* del cuerpo, o inercia del mismo, la relación o cociente (constante para cada cuerpo) entre la fuerza aplicada y la aceleración adquirida. Finalmente todos los cuerpos que se encuentran sobre la tierra se encuentran sometidos a una fuerza atractiva por parte de ésta que recibe el nombre de *peso* del cuerpo.

ESTADOS FISICOS DE LA MATERIA.—La materia puede presentarse en tres estados físicos diferentes: *sólido, líquido y gaseoso.* En general, una misma materia puede pasar del estado sólido al líquido y al gaseoso absorviendo calor y elevando suficientemente su temperatura (hay substancias que se descomponen antes de alcanzar la temperatura necesaria para fundir o para vaporizarse), y puede realizar los cambios inversos cediendo calor y enfriándose suficientemente. Esto prueba que el estado de un cuerpo depende de la energía que posee: Cuando es pequeña, las moléculas se encuentran retenidas mutuamente imposibilitadas para desplazarse (solamente tienen un movimiento vibratorio) y el cuerpo presenta forma fija y volumen constante, propios del estado sólido. Si la energía es mayor, llega un momento en que las fuerzas de unión entre las moléculas se relajan; el edificio molecular se cuartea y determinados grupos de moléculas o racimos moleculares quedan en libertad de movimiento; entonces el cuerpo se en-

cuentra en estado líquido y tiene volumen fijo, pero adopta la forma de la vasija que lo contiene. Finalmente si la energía de las moléculas es más elevada, no sólo no son retenidas en posiciones fijas, sino que rebotando entre ellas tienden a separarse todo lo que les permite el recinto donde se encuentran y el cuerpo está entonces en estado gaseoso, en el cual adopta la forma y el volumen del recipiente que le contiene.

SISTEMAS HOMOGENEOS Y HETEROGENEOS.—Un sistema material se dice que es homogéneo cuando tiene iguales propiedades e idéntica composición en todos sus puntos y en caso contrario se dice que el sistema es heterogéneo. Son ejemplos de sistemas homogéneos las mezclas de gases y las disoluciones no saturadas, y de sistemas heterogéneos el agua con arcilla en suspensión, el granito, etc.

Cada una de las partes físicamente homogéneas que componen un sistema heterogéneo recibe el nombre de *fase*. La separación de las fases de un sistema heterogéneo se realiza por distintos procedimientos, basados en la distinta densidad de las mismas (decantación, centrifugación y levigación) o en el diferente tamaño de sus partículas (tamizado y filtración).

MEZCLAS Y CUERPOS PUROS.—Las substancias homogéneas (fases) que se obtienen a partir de los sistemas heterogéneos, pueden algunas veces fraccionarse en partes diferentes cuando se someten a ciertos procedimientos físicos sencillos, llamados procedimientos de análisis inmediato (destilación, disolución, congelación, etc.) mientras otras veces resisten todos estos procedimientos. Cuando una substancia homogénea no puede fraccionarse por ningún procedimiento físico, es decir, cuando sometido a todos los procedimientos de análisis inmediato no puede dividirse en partes distintas, recibe el nombre de *cuerpo puro*. En caso contrario, se dice que se trata de una *mezcla*.

Así, una disolución de agua y sal común decimos que es una mezcla, porque sometida a destilación permite separar el agua de la sal, que queda en el matraz de destilación. En cambio el agua destilada o la sal común decimos que son cuerpos puros.

CUERPOS SIMPLES Y COMPUESTOS.—Los cuerpos puros o especies químicas pueden ser, a su vez, de dos clases. En muchos casos, cuando una substancia se somete a diferentes acciones físicas o químicas (calor, electricidad, luz, agentes químicos diversos, etc.) se consigue descomponerla o disgregarla en dos o más partes distintas, mientras en otros casos esto no es posible.

Así, por ejemplo, el agua se descompone sometiéndola a un tratamiento adecuado (electrólisis) en dos substancias diferentes, oxígeno e hidrógeno, mientras estas nuevas substancias no pueden descomponerse en partes más sencillas.

Las especies químicas o cuerpos puros que sometidos a procedimientos de análisis adecuados se fraccionan en partes más sencillas y distintas, se llaman *combinaciones o compuestos*. Por el contrario, las que no pueden fraccionarse en partes más sencillas por ningún procedimiento conocido reciben el nombre de *elementos químicos o cuerpos simples*.

REACCIONES QUIMICAS.—Cuando se ponen en presencia dos o más substancias puede suceder que cada una de ellas conserve sus propiedades particulares y en este caso los distintos componentes podrían separarse por procedimientos físicos sencillos y se observa que la proporción de los componentes es cualquiera y generalmente no se producen cambios energéticos apreciables. Se dice entonces que se ha obtenido una *mezcla*. Es el caso de la obtenida con flor de azufre y limaduras de hierro.

Otras veces, al reunir dos o más substancias se producen en ellas cambios esenciales de manera que desaparecen las propiedades de aquellas substancias y aparecen otras distintas, que corresponden a cuerpos nuevos que antes no existían. Las primitivas substancias no pueden separarse por procedimientos físicos (en realidad ya no existen, sino que desaparecieron para dar lugar a otras nuevas), la proporción en que intervienen para formar las nuevas especies químicas es perfectamente definida y generalmente se producen cambios energéticos apreciables. Entonces decimos que ha tenido lugar una *reacción química o combinación*. Es el caso de la obtención de sulfuro de hierro calentando flor de azufre con limaduras de hierro.

Precisamente la Química tiene por objeto el estudio de las substancias, de sus propiedades particulares y de las combinaciones que tienen lugar entre ellas.

LEYES PONDERALES Y VOLUMETRICAS DE LAS COMBINACIONES.—La Química es una ciencia cuyos métodos son la observación y la experimentación. Estos métodos llevan a descubrir hechos que se repiten de manera invariable en determinadas circunstancias que llamamos *leyes*.

Las leyes de las combinaciones fueron descubiertas experimentalmente y pueden enunciarse del siguiente modo:

LEY DE LA CONSERVACIÓN DE LA MATERIA O DE LAVOISIER.—En una reacción química, la suma de las masas de las substancias reaccionantes es igual a la suma de las masas de las substancias que resultan de la reacción, o más simplemente: En toda reacción química permanece constante la masa total de las substancias que intervienen en ella.

Esto quiere decir que si reaccionan en proporción adecuada hidrógeno y oxígeno para formar agua, el agua obtenida pesa exactamente igual que el hidrógeno y el oxígeno que reaccionaron (*).

(*) En realidad hoy día se sabe que siempre que hay un desprendimiento de energía E, tiene lugar una pérdida de masa m, estando ligadas ambas magnitudes por la

LEY DE LAS PROPORCIONES DEFINIDAS O DE PROUST.—Cuando dos substancias reaccionan entre sí para formar otra determinada, lo hacen siempre en proporción constante de pesos.

Así, cuando el oxígeno y el hidrógeno reaccionan para formar el agua lo hacen siempre en la misma proporción de pesos, que es de ocho a uno.

LEY DE LAS PROPORCIONES RECÍPROCAS O DE RICHTER.—Cuando dos substancias reaccionan con una tercera para dar lugar a dos compuestos distintos, los pesos de aquellas que se combinan con una cantidad fija de la tercera, son los mismos (o multiplicados por números sencillos) según los cuales se combinan entre sí.

Así, por ejemplo, se sabe que 14 gr. de nitrógeno o 27 gr. de aluminio se combinan con una misma cantidad de hidrógeno (3 gr.) para dar lugar a dos substancias distintas (NH_3 y AlH_3). Pues bien, el nitrógeno y el aluminio son capaces de reaccionar entre sí (NAl) y entonces lo hacen en la proporción de 14 gr. de nitrógeno para 27 de aluminio.

LEY DE LAS PROPORCIONES MÚLTIPLES O DE DALTON.—Cuando dos elementos se combinan en diferentes proporciones para dar lugar a varios compuestos, considerada fija la cantidad de uno de ellos, las cantidades del otro que se combinan con ella para originar los distintos compuestos, guardan entre sí una relación sencilla que suele ser la de los números enteros.

Así, por ejemplo, el cloro y el oxígeno se combinan para dar lugar a varios compuestos. Analizados éstos, se comprueba que con 71 gr. de cloro se combinan las siguientes cantidades de oxígeno: 16 gr., 48 gr., 80 gr. y 112 gr. (Estas cantidades corresponden a los compuestos siguientes: Cl_2O; Cl_2O_3; Cl_2O_5 y Cl_2O_7.) Pues bien: esas cantidades de oxígeno están en la misma relación que los números 1, 3, 5 y 7.

LEYES VOLUMÉTRICAS DE LAS COMBINACIONES O DE GAY-LUSSAC.—Cuando una reacción química tiene lugar entre substancias gaseosas, existe una relación sencilla entre los volúmenes de los cuerpos que reaccionan y también entre la suma de los volúmenes de los gases reaccionantes y la de los que resultan de la reacción, medidos todos en iguales condiciones.

Así sucede cuando se combina el hidrógeno con el nitrógeno para formar amoníaco. Efectivamente, un volumen de nitrógeno reacciona con tres de hidrógeno y forman dos volúmenes de amoníaco, donde la relación del nitrógeno al hidrógeno es 1:3, y la de la suma de estos gases al de amoníaco formado de 4:2, relaciones sencillas ambas.

TEORIA ATOMICO-MOLECULAR DE DALTON. ATOMOS Y MOLECULAS.—Todas las leyes ponderales enunciadas anteriormente en-

---

relación de Einstein $E = m \cdot c^2$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío; pero esta pérdida de masa es tan pequeña, aun en las reacciones químicas más violentas, que no puede apreciarse con los medios que hoy existen.

contraron una sencilla explicación en la hipótesis atómico-molecular del Dalton, confirmada plenamente con posterioridad y conocida hoy con el nombre de teoría *atómico-molecular*.

Admite la teoría de Dalton que:

a) La materia es discontinua y está formada por agregación de partículas indivisibles y pequeñísimas llamadas átomos.

b) Todos los átomos de una misma substancia elemental son iguales, siendo diferentes los átomos de elementos distintos.

c) Los átomos se reúnen para formar moléculas, que a su vez forman los cuerpos. Todas las moléculas de una substancia pura son iguales: Las de los elementos químicos están formadas por átomos iguales y las de los compuestos por átomos de diferentes clases.

Según esta teoría, los cuerpos no se forman por la agrupación informe de átomos, sino que éstos se agrupan según ciertas leyes, dando lugar a las moléculas y éstas a su vez se reúnen para formar los cuerpos.

d) La molécula es, pues, la menor porción de substancia que conserva todas las propiedades de la misma. Constituye el límite de la divisibilidad de la materia por procedimientos físicos.

e) El átomo constituye el límite de la divisibilidad de la materia por procedimientos químicos.

Se comprende fácilmente que estas hipótesis explican las leyes ponderales enunciadas anteriormente. En efecto, las reacciones químicas son en general procesos en que unos átomos que formaban ciertas moléculas se agrupan de diferente modo para dar lugar a otras nuevas. Como los átomos permanecen iguales a sí mismos, el peso total de ellos se mantiene constante como dice la ley de Lavoisier. Por otra parte, como las moléculas de un cuerpo siempre son iguales y están formadas por igual número y clase de átomos, los pesos de los cuerpos que reaccionan entre sí para formarlo, siempre deberán estar en la misma proporción, tal como exige la ley de las proporciones definidas.

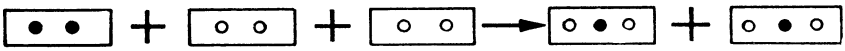
Las restantes leyes se explican con la misma facilidad.

HIPOTESIS DE AVOGADRO.—Admitida la teoría atómica según la cual una reacción química consiste en una acción entre moléculas de los cuerpos reaccionantes que lleva consigo la redistribución de sus átomos y formación de nuevas moléculas, y puesto que tal acción se lleva a cabo entre números enteros de moléculas, las leyes volumétricas de Gay-Lussac se explican fácilmente suponiendo que volúmenes iguales de gases diferentes, medidos en igualdad de condiciones de presión y temperatura, tienen el mismo número de moléculas. En esto consiste la hipótesis de Avogadro, que se enuncia diciendo:

En igualdad de condiciones de presión y temperatura, volúmenes *iguales* de diferentes gases tienen el mismo número de moléculas.

De acuerdo con esta hipótesis la reacción del hidrógeno con el oxígeno

para formar agua tiene la siguiente interpretación: Un volumen de oxígeno con *n* moléculas, reacciona con dos volúmenes de hidrógeno que contienen 2*n* moléculas y se forman dos volúmenes de vapor de agua que contienen también 2*n* moléculas. Esquemáticamente se puede expresar así:



1 vol. de O 2 vol. de H 2 vol. de agua

SIMBOLOS Y FORMULAS.—De todo lo expuesto hasta aquí resulta que habrá tantas clases de átomos como de elementos químicos (actualmente algo más de un centenar). Y será preciso saber representar de un modo abreviado los distintos elementos, lo cual se realiza por medio de símbolos.

Cada elemento químico se representa por su *símbolo,* que es la letra inicial de su nombre griego o latino, y cuando dos de ellos empiezan por la misma letra se representa a uno de ellos por la inicial y el símbolo del otro se forma con la inicial de su nombre seguida de otra letra del mismo. Así, los elementos carbono, calcio, cerio, cloro y cobalto, que tienen la misma inicial, tienen como símbolos, respectivamente: C, Ca, Ce, Cl y Co.

El químico necesita representar igualmente las moléculas. Como éstas están formadas por átomos, se ha convenido que la representación de las mismas, es decir, las *fórmulas,* se formen con los símbolos de los elementos que la integran, poniendo a cada cual un subíndice que exprese el número de átomos de esa clase que entran a formar la molécula. Así, la fórmula del agua es H_2O porque su molécula contiene dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, y la del ácido sulfúrico es SO_4H_2 porque su molécula contiene un átomo de azufre (S), cuatro de oxígeno (O_4) y dos de hidrógeno (H_2).

PESOS ATOMICOS Y MOLECULARES. ATOMO GRAMO Y MOLECULA GRAMO.—Los átomos y moléculas son partículas materiales dotadas de peso. Este dato interesa al químico, aunque realmente es más interesante el peso relativo de los átomos que su peso absoluto. Como peso de referencia se eligió en un principio el del átomo más ligero de todos, es decir, el del hidrógeno, y se llamó peso atómico de un elemento al de un átomo del mismo comparado con el del átomo de hidrógeno.

Así, resultaba que el peso atómico del hidrógeno era 1 y cuando se decía que el nitrógeno tenía un peso atómico 14, se quería expresar que un átomo de nitrógeno era catorce veces más pesado que el átomo de hidrógeno.

Por razones que veremos más adelante se decidió cambiar la unidad para la determinación de pesos atómicos y moleculares, acordándose tomar como patrón la dieciseisava parte del peso del átomo de oxígeno.

Según esto, se llama peso atómico de un elemento al de un átomo del mismo comparado con la deciseisava parte del peso del átomo de oxígeno.

El descubrimiento de los isótopos, de los que trataremos en otro capítulo de este libro, planteó nuevamente el problema de cambiar o no el patrón o peso de referencia para la determinación de pesos atómicos y moleculares y llevó a establecer dos escalas de pesos atómicos que se conocen con los nombres de escala física y escala química, de las que trataremos más adelante.

Se llama peso molecular de un cuerpo al peso de una molécula del mismo comparada con la dieciseisava parte del peso del átomo de oxígeno.

De esto resulta que el peso atómico del oxígeno es 16 y su peso molecular es 32, puesto que una molécula de oxígeno tiene dos átomos. El peso molecular del agua es 18, puesto que su molécula contiene dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

En cualquier caso el peso molecular de un cuerpo puede calcularse sabiendo la clase y número de los átomos que forman su molécula, es decir, conociendo su fórmula y los pesos atómicos de los elementos que la forman. Así, el peso molecular del ácido nítrico será:

peso de un átomo de N	14
peso de tres átomos de O	48
peso de un átomo de hidrógeno	1
peso de una molécula de NO_3H	63

Como los pesos atómicos y moleculares son números abstractos, sin dimensiones, se sintió la necesidad de darles dimensiones de masa para su manejo y así se han introducido dos conceptos nuevos: el concepto de átomo gramo y el de molécula gramo.

Se llama *átomo gramo* de un elemento a una cantidad en gramos de ese elemento igual numéricamente a su peso atómico. Así, por ejemplo, un átomo gramo de oxígeno son 16 gr. de ese elemento.

Se denomina *molécula gramo* o también mol de un cuerpo simple o compuesto a una cantidad del mismo en gramos igual numéricamente a su peso molecular. Así, por ejemplo, una molécula gramo de oxígeno son 32 gramos del mismo, y una mol de agua son 18 gr. de ella.

VOLUMEN MOLECULAR.—Si se admite la hipótesis de Avogadro, según la cual volúmenes iguales de diferentes gases tienen el mismo número de moléculas, resulta que la razón de los pesos de dos volúmenes iguales de distintos gases debe ser la misma que la de sus pesos moleculares y también, naturalmente, si tomamos dos cantidades de gas cuyos pesos estén en la igual proporción que sus pesos moleculares, ocuparán el mismo volumen.

También es evidente que el volumen ocupado por una molécula gramo de cualquier substancia en estado gaseoso (medido en condiciones normales de presión y temperatura) debe ser siempre el mismo.

Se llama *volumen molecular o molar* al ocupado a cero grados centígrados y a presión atmosférica normal por una molécula gramo de cualquier cuerpo en estado gaseoso.

Ese volumen se ha determinado cuidadosamente y su valor es 22.412 centímetros cúbicos.

NUMERO DE AVOGADRO.—Por procedimientos que no vamos a exponer en este momento, se ha podido determinar el número de moléculas contenidas en una mol de cualquier substancia, valor que se conoce con el nombre de *Número de Avogadro,* que es: $N = 6'06 \cdot 10^{23}$.

Si se divide ese número por el de centímetros cúbicos que ocupa una mol se obtiene el número de moléculas contenidas en un centímetro cúbico de un gas cualquiera (en condiciones normales), número llamado de Loschmitt, cuyo valor es: $27 \cdot 10^{18}$.

PESO EQUIVALENTE DE UN ELEMENTO.—Se llama *peso equivalente* de un elemento la cantidad del mismo que es capaz de reaccionar con un átomo gramo de hidrógeno (1'008 gr.).

Así, 8 gr. de oxígeno y 35'5 gr. de cloro son los pesos equivalentes de esos elementos, porque esas cantidades se combinan con un átomo gramo de hidrógeno, es decir, con 1'008 gr. de este elemento, para formar agua y cloruro de hidrógeno, respectivamente.

En Química Analítica se emplea también el concepto de peso equivalente de un ácido, de una base, de un oxidante o reductor en una reacción dada. Concretamente, se denomina peso equivalente de un ácido a la cantidad en gramos del mismo que contiene un átomo gramo de hidrógeno reemplazable. Así, una mol de ácido nítrico es también un peso equivalente de este ácido, mientras en el caso del ácido sulfúrico y del ácido fosfórico, un equivalente de ácido es media mol y un tercio de mol, respectivamente. Peso equivalente de una base o hidróxido es la cantidad del mismo que reacciona con un peso equivalente de un ácido cualquiera, es decir, que para las bases monoácidas, como el hidróxido sódico, una mol es también un peso equivalente y para las biácidas el peso equivalente es igual a la mitad de una mol.

NOCION DE VALENCIA QUIMICA.—Cuando se combina el oxígeno y el cloro con el hidrógeno se ve que no lo hacen en la misma proporción: Un átomo gramo de oxígeno se combina con dos átomos gramo de hidrógeno, mientras que un átomo gramo de cloro se combina con sólo otro átomo gramo de hidrógeno. Como sabemos que un átomo gramo de oxígeno, de cloro o de hidrógeno tienen el mismo número de átomos, se de-

duce que mientras que con un átomo de oxígeno se unen dos de hidrógeno, con uno de cloro sólo se une otro de hidrógeno. De estos hechos nace el concepto de valencia química.

Se llama *valencia química* de un elemento a su capacidad de combinación comparada con la del hidrógeno, al que se asigna valencia unidad.

Los elementos que se combinan con el hidrógeno en proporción de un átomo del elemento para un átomo de hidrógeno, se dice que son monovalentes; si se combinan en proporción de un átomo del elemento considerado para dos de hidrógeno, se dice que son bivalentes, etc.

Cuando un elemento no se combina directamente con el hidrógeno, su valencia se deduce por comparación con algún otro elemento con el que reaccione cuya valencia se conozca ya por comparación con el hidrógeno.

CAPITULO 2

Estados de la materia (I)

VARIABLES Y FUNCIONES DE ESTADO.—El estado de un cuerpo se define por el conjunto de sus propiedades específicas, de manera que basta que se modifique alguna de ellas para que afirmemos que el cuerpo ha cambiado de estado. Ahora bien, todos los estados que puede adoptar un cuerpo pasando de modo continuo de uno a otro, constituyen lo que llamamos un *estado de agregación* y se dice que éste cambia, solamente cuando se modifica bruscamente alguna de sus propiedades.

Los estados de agregación son, como sabemos, el estado sólido (cristalino), el estado líquido y el gaseoso. Cuando un cuerpo pasa de sólido a líquido, por ejemplo, varía de estado de agregación, pero no cuando se dilata, donde sólo hay cambio de estado.

Para modificar el estado de un cuerpo basta, por tanto, con alterar alguna de las acciones exteriores a que está sometido, como presión, campo magnético, etc., y de éstas, las que pueden modificarse con independencia unas de otras y que entre todas definen el estado del cuerpo, reciben el nombre de *variables de estado.*

Aquellas magnitudes que quedan perfectamente determinadas cuando se dan valores concretos a las variables de estado, reciben el nombre de *funciones de estado.* Las variables y funciones de estado se llaman conjuntamente *factores de estado.*

Así, por ejemplo, son funciones de estado la densidad, la conductibilidad eléctrica, el índice de refracción, etc., mientras que entre las variables de estado figuran en primer lugar la presión y la temperatura.

ECUACION DE ESTADO.—Cuando se trata de un gas, se demuestra que mientras se opere con una masa determinada, las únicas variables de estado son la presión y la temperatura. El volumen de la masa gaseosa es, en cambio, una función de estado, y la ecuación que lo liga a las variables de estado se llama *ecuación de estado* del gas. Esta ecuación será de la forma:

$$f\ (p, v, t) = 0$$

que liga los tres factores de estado volumen, presión y temperatura y permite hallar el valor de uno de ellos conocidos los valores correspondientes a los otros dos.

Para averiguar la ecuación de estado de los gases se puede proceder experimentalmente o partiendo de la teoría cinética. Nosotros vamos a tratar, siguiendo en cierto modo el proceso histórico, de deducir la ecuación de estado de hechos experimentales, de leyes empíricas, y la justificaremos posteriormente fundándonos en la teoría cinética de los gases.

Debemos hacer notar que la ecuación a que llegaremos, así como las leyes en las que se fundamenta, son válidas solamente para un modelo ideal de gas que es una abstracción hecha de los gases realmente existentes. Esta idealización consiste en suponer que las moléculas gaseosas se ignoran entre sí y que su volumen individual es nulo, considerándose como puntos materiales perfectamente elásticos.

En cambio, los gases reales están formados por moléculas entre las cuales existen atracciones mutuas de tipo newtoniano, aparte de que su tamaño, aunque muy pequeño, no puede despreciarse completamente frente al volumen total del gas.

LEY DE BOYLE Y MARIOTTE.—Estos dos físicos, independientemente uno de otro, estudiaron el comportamiento de los gases sometidos a presiones variables manteniendo constante la temperatura, dando a conocer casi simultáneamente la ley que lleva sus nombres, que puede enunciarse así:

A temperatura constante, el volumen ocupado por una masa gaseosa está en razón inversa de la presión que soporta.

Es decir, que si V_1 y V_2 son los volúmenes ocupados por un gas a las presiones P_1 y P_2, respectivamente, se tiene:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{o bien:} \qquad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

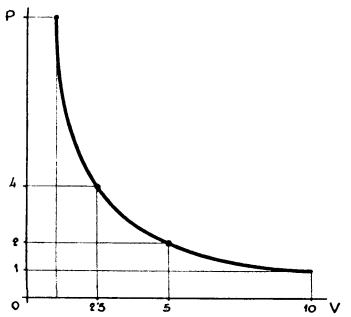


FIGURA 2-1.

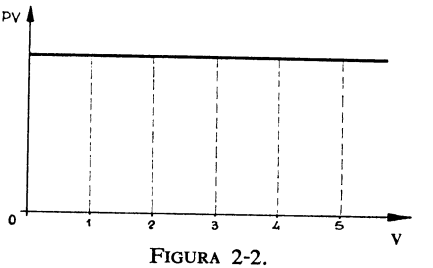


FIGURA 2-2.

Esta segunda manera de expresar la ley de Boyle-Mariotte quiere decir que: A una misma temperatura, el producto del volumen de una masa determinada de gas, por su presión, es una cantidad constante, de modo que:

$$PV = Cte.$$

La representación de esta ley en un sistema de ejes cartesianos, tomando las presiones en ordenadas y los volúmenes en abscisas, es una rama de hipérbola equilátera (fig. 2-1). Si se representa en el mismo sistema de ejes, tomando en ordenadas el producto P·V y en abscisas los volúmenes, resulta una línea recta paralela a este eje (fig. 2-2).

DILATACION DE LOS GASES A PRESION CONSTANTE Y A VOLUMEN CONSTANTE. LEYES DE GAY-LUSSAC.—Gay-Lussac estudió detenidamente las variaciones de volumen que experimenta un gas cuando, sometido a una presión constante, aumenta su temperatura, y también las variaciones de presión que sufre al modificar su temperatura haciendo permanecer invariable su volumen.

Se llama coeficiente de dilatación de un gas a presión constante, al aumento relativo de volumen que experimenta al elevar un grado su temperatura.

Se llama coeficiente de variación de presión de un gas a volumen constante al aumento relativo de presión que experimenta el mismo al elevar un grado su temperatura.

De las numerosas experiencias hechas con diferentes gases dedujo tres consecuencias que se conocen con el nombre de leyes de Gay-Lussac, las cuales pueden enunciarse del siguiente modo:

1. El coeficiente de dilatación de los gases a presión constante α es igual para todos ellos e independiente de la temperatura.
2. El coeficiente de variación de presión de los gases a volumen constante β es igual para todos ellos e independiente de la temperatura.
3. Los coeficientes α y β no solamente son iguales para todos los gases, sino que son iguales entre sí. Su valor es $\alpha = \beta = \frac{1}{273'16}$.

Estas leyes vienen expresadas por las ecuaciones:

$$V_t = V_o\ (1 + \alpha t) \qquad \text{y} \qquad P_t = P_o\ (1 + \beta t)$$

donde V_t y P_t son el volumen y la presión del gas a t^o; V_o y P_o el volumen y la presión del gas a O^o; α y β los coeficientes de los gases y t la temperatura final del gas.

ESCALA ABSOLUTA DE TEMPERATURAS.—El cero de la escala Celsius de temperaturas es arbitrario, como lo es el valor del grado. Sa-

bemos que los llamados puntos fijos del termómetro son dos temperaturas elegidas arbitrariamente para poder realizar la escala termométrica y mediante ella, asignar un valor numérico a cada temperatura. Las fórmulas de Gay-Lussac y el valor encontrado para los coeficientes α y β, permiten calcular una temperatura, la más baja que cabe imaginar, que recibe el nombre de *cero absoluto* de temperaturas. Las temperaturas del termómetro centígrado, contadas a partir del cero absoluto, se designan por temperaturas absolutas.

Efectivamente, de acuerdo con la experiencia, cuando se enfría un gas, su volumen disminuye si se mantiene constante la presión o disminuye la presión si se mantiene constante el volumen, y a — 273° C sería:

$$V_{-273} = V_o \left(1 + \frac{-273}{273}\right) = 0 \qquad \text{y} \qquad P_{-273} = P_o \left(1 + \frac{-273}{273}\right) = 0$$

lo que quiere decir que, cualquiera que sea el volumen o la presión iniciales de un gas, cuando se enfría hasta 273 grados bajo cero, ambos se reducen a cero.

Esta temperatura de 273 grados centígrados bajo cero es el cero absoluto al que antes nos referíamos y no cabe imaginar temperaturas más bajas, ya que entonces los volúmenes y las presiones de los gases tomarían valores negativos.

La *escala absoluta o Kelvin* se obtiene corriendo el cero de la centígrada 273 grados por debajo del punto de fusión del hielo y la relación entre la temperatura absoluta y la celsius viene dada por:

$$T = t^o + 273$$

ECUACION DE CLAPEYRON.—Para encontrar ahora una ecuación que ligue entre sí las tres variables de estado, volumen, presión y temperatura de un gas, consideremos cierta masa de un gas en los tres estados siguientes:

a)	P_o	V_o	0°
b)	P_o	V'	t^o
c)	P	V	t^o

Al pasar del estado a) al b) permanece constante la presión y por tanto a dicha transformación es aplicable la ley de Gay Lussac que se expresaría por:

$$V' = V_o (1 + \alpha t)$$

En la transformación de b) a c) se mantiene constante la temperatura y es aplicable la ley de Mariotte, y por consiguiente:

$$P \cdot V = P_o V'$$

y sustituyendo ahora en esta ecuación el valor de V′ sacado antes se tiene:

$$P\,V = P_o\,V_o\,(1 + \alpha t)$$

que es la relación buscada.

Si en esta expresión se sustituye α por su valor y se mide la temperatura en la escala absoluta, se tiene:

$$P \cdot V = P_o\,V_o\,(1 + \frac{t}{273}) = P_o\,V_o\,(\frac{273 + t}{273}) = P_o\,V_o\,\frac{T}{T_o}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{P\,V}{T} = \frac{P_o\,V_o}{T_o}$$

relación conocida con el nombre de *ecuación de Clapeyron.*

La ecuación anterior también puede ponerse: $P \cdot V = \frac{P_o\,V_o}{T_o} \cdot T$ donde $\frac{P_o\,V_o}{T_o}$ es constante y sólo depende de la masa de gas que se tome. Cuando se considera una mol de gas, dicha constante se designa por R, de modo que puede escribirse:

$$P \cdot V = R \cdot T \qquad \text{o} \qquad P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

cuando el número de moles de gas sea *n.*

Según lo anterior $R = \frac{P_o\,V_o}{T_o}$ y recordando que en las condiciones normales de presión y temperatura (273° K, y una atmósfera de presión) una mol de cualquier gas ocupa 22,4 litros, se deduce para R el valor:

$$R = \frac{1 \text{ at} \cdot 22'4 \text{ litros}}{273\ ^\circ\text{K}} = 0{,}082\ \frac{\text{at} \cdot \text{litro}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

También puede expresarse el valor de R en unidades de trabajo o de calor, siendo en estos casos su valor:

$$R = 1'98\ \frac{\text{cal.}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} = 8'27\ \frac{\text{joules}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

ya que puede comprobarse que el producto P·V tiene dimensiones de trabajo.

TEORIA CINETICA DE LOS GASES.—La teoría cinética de los gases no es más que una parte de la teoría molecular, nacida como hipótesis para

tratar de explicar precisamente el comportamiento de los gases y las leyes de los mismos que se habían encontrado experimentalmente.

Los principales puntos de la teoría cinética pueden resumirse así:

1. Los gases están formados por moléculas aisladas que se encuentran en continuo movimiento de agitación.

2. Estas moléculas se hallan entre sí, a distancias relativamente enormes frente a las cuales sus tamaños son despreciables.

3. Las moléculas de los gases chocan continuamente entre ellas y con las paredes del recipiente que los contiene obedeciendo las leyes generales de la Mecánica y comportándose como esferas perfectamente elásticas entre las que no existen fuerzas de cohesión.

4. Como consecuencia de los continuos choques, las moléculas cambian constantemente de velocidad tanto en magnitud como en dirección. En cada instante esas velocidades están distribuidas uniformemente según todas las direcciones del espacio y sus valores absolutos se reparten entre todos los valores posibles, de acuerdo con el cálculo de probabilidades, de modo que siempre se puede considerar las moléculas gaseosas moviéndose en todas direcciones y con una velocidad media constante.

INTERPRETACIÓN DE LA PRESIÓN Y DE LA TEMPERATURA.—La presión que ejerce un gas encerrado en un recinto sobre las paredes del mismo, es consecuencia de los continuos choques de las moléculas contra ellas. Cada choque representa, en efecto, un impulso recibido por la pared y como éstos se suceden rapidísimamente y en gran número, el efecto total es un empuje continuo sobre ella.

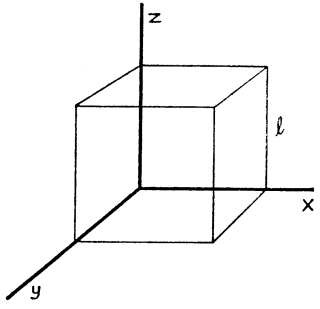


FIGURA 2-3.

Para calcular, tomando como base la teoría cinética, la presión ejercida por un gas, consideremos un sistema de coordenadas en el espacio en el que situamos un cubo de arista l como indica la figura 2-3. Supongamos que en este recinto se halla encerrada una mol de un gas perfecto, cuyas moléculas en constante agitación golpean continuamente las paredes.

Sea $\vec{c}$ la velocidad media de las moléculas, que expresada en función de sus componentes sobre los tres ejes cartesianos puede ponerse, recordando su carácter vectorial:

$$\vec{c} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$$

que modularmente será:

$$c^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Para simplificar, consideremos una molécula que se mueve paralelamen-

te al eje X, de modo que $c = v_x$. Si su masa es *m*, la cantidad de movimiento vale el producto $q = m \cdot v_x$. Cuando esta molécula choque contra la pared, suponiéndola perfectamente elástica, invertirá su velocidad de modo que su cantidad de movimiento pasará a ser $q' = m(-v_x)$. Entonces la variación sufrida por la cantidad de movimiento es: $q - q' = 2\,mv_x$, variación que, con respecto a la del tiempo, es la fuerza que la molécula ejerce sobre la pared. En efecto:

$$\frac{\triangle q}{\triangle t} = \frac{\triangle (mv)}{\triangle t} = m\,\frac{\triangle v}{\triangle t} = m \cdot a = F$$

Por otra parte el número de choques que efectuará esta molécula en un segundo será:

$$n = \frac{v_x}{l}$$

Como no existen direcciones privilegiadas, es lícito imaginar que para nuestro cálculo que, estadísticamente las tres componentes $\vec{v_x}$, $\vec{v_y}$ y $\vec{v_z}$ de velocidad $\vec{c}$ son iguales y por tanto:

$$c^2 = 3\,v_x^2$$

con lo cual la fuerza ejercida en una unidad de tiempo por la molécula considerada, sobre las dos paredes normales al eje X, será:

$$F = 2\,m\,v_x\,\frac{v_x}{l} = 2\,m\,\frac{v_x^2}{l}$$

y teniendo en cuenta la relación encontrada entre c^2 y v_x^2, queda:

$$F = \frac{2\,m\,c^2}{3\,l}$$

que recordando el concepto de presión, conduce a:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{2\,m\,c^2}{3\,l \cdot 2\,l^2} = \frac{1}{3}\,\frac{m\,c^2}{V}$$

Como además hemos supuesto que en el recinto existe una mol de gas, el número de moléculas coincide con el número de Avogadro N, por lo que la presión es realmente:

$$P = \frac{1}{3} \cdot \frac{m\,c^2}{V} \cdot N$$

o también:

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{m\,c^2}{2} = \frac{2}{3}\,\frac{N}{V} \cdot E_c$$

donde $\frac{N}{V}$ es el número de moléculas por unidad de volumen, lo que significa que: La presión de un gas es directamente proporcional a la energía cinética media de la masa del mismo contenida en la unidad de volumen.

De acuerdo con esto también la interpretación de la temperatura es sencilla. En efecto: Ya que la ecuación de estado para una mol de gas es: $P \cdot V = R \cdot T$, será también:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_c \cdot = R \cdot T$$

de donde, puesto que R es constante resulta que: La temperatura absoluta de un gas es proporcional a la energía cinética de sus moléculas.

DIFUSION GASEOSA. JUSTIFICACION CINETICA DE LA LEY DE GRAHAM.—Se llama difusión el fenómeno que consiste en la dispersión de las moléculas de un cuerpo en otro, de manera espontánea, sólo en virtud de sus acciones moleculares.

Este fenómeno, que puede tener lugar entre dos líquidos o disoluciones diferentes, entre un sólido y un líquido e incluso entre dos sólidos, se realiza con gran facilidad entre gases.

Cuando dos gases ocupan un mismo recipiente, se reparten uniformemente por todo su volumen de manera que la composición de la mezcla gaseosa es idéntica en todos los puntos. La velocidad con que se realiza la difusión de un gas en el seno de otro es variable, habiendo encontrado experimentalmente Graham que: La velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raiz cuadrada de su densidad.

Esta ley también se justifica mediante la teoría cinética de los gases. Efectivamente, de la ecuación:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m\,c^2}{2}$$

se deduce que:

$$c^2 = \frac{3 \cdot P \cdot V}{N \cdot m}$$

y como $N \cdot m$ es la masa de las N moléculas del gas, el cociente $\frac{Nm}{V}$ representa la densidad del gas, es decir, que:

$$c^2 = 3 \cdot P \cdot \frac{1}{d}$$

de donde:

$$c = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

que es la expresión de la ley de Graham.

Hay que tener presente que la velocidad *c* representa la velocidad media de las moléculas, mucho mayor numéricamente que la velocidad de difusión, pero evidentemente esta última depende de la primera.

ECUACION DE ESTADO DE LOS GASES REALES. ECUACION DE VAN DER WAALS.—Ya se ha dicho que cuando se quiere comprobar rigurosamente las leyes de los gases antes estudiadas, se observa que ningún gas las cumple exactamente. Resulta que las leyes de Mariotte y de Gay Lussac así como la ecuación general de los gases, son leyes límites que se cumplen tanto peor cuanto más cerca se encuentra el gas de las condiciones en que se transforma en líquido.

Un gas que cumpliera perfectamente todas las leyes antes citadas recibe el nombre de *gas ideal*. Todos los demás gases que se adaptan más o menos aproximadamente a esas leyes se llaman *gases reales*. De éstos, los que se encuentran muy alejados de sus condiciones críticas y cumplen bastante

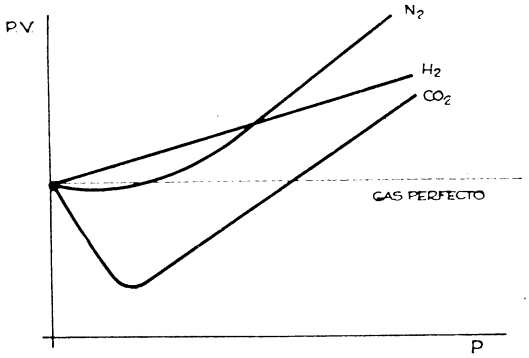


FIGURA 2-4.

bien las leyes de Mariotte y de Gay Lussac, reciben el nombre de *gases perfectos*.

Cuando se quiere representar gráficamente la ley de Mariotte tomando un sistema de coordenadas y poniendo en ordenadas el producto p·v y en abscisas los valores de p, se comprueba que los gases reales se apartan de la representación que correspondería a un gas ideal, que sería evidentemente una línea recta paralela al eje de las p (fig. 2-4). Algunos gases como el hidrógeno presentan una gráfica que asciende lentamente desde un princi-

pio mientras otros dan una gráfica que desciende primero para tomar luego una dirección ascendente.

El segundo comportamiento que es el más general, puede explicarse de un modo elemental. Efectivamente: cuando se comprime un gas y sus moléculas se aproximan, las atracciones entre ellas ayudan a reducir distancias y a disminuir el volumen; en cambio, cuando se encuentran ya muy próximas, interviene el volumen real de las mismas que naturalmente no puede disminuir. Como consecuencia en un principio el volumen del gas se reduce más de lo que se podía esperar y luego menos de lo que indica la ley de Mariotte.

Se han hecho muchos intentos para encontrar una ecuación de estado para los gases reales, que debe cumplir con la condición de que cuando el volumen del gas por unidad de masa sea muy grande, es decir, cuando se halle muy alejado de sus condiciones críticas, se confunda con la ecuación de los gases perfectos.

Van der Waals obtuvo una fórmula muy sencilla que concuerda bastante bien con los resultados experimentales. En esta ecuación, la presión viene aumentada en un término que depende de la atracción de las moléculas y el volumen disminuido en otro que depende del volumen real de las mismas.

Como el aumento de presión que estamos calculando depende de la atracción newtoniana entre las moléculas y del número de choques entre ellas y ambas variables son proporcionales simultáneamente a la densidad gaseosa, se comprende que el efecto total (llamado presión interna) sea directamente proporcional al cuadrado de la densidad y por ello inversamente proporcional al cuadrado del volumen. Por esto, la presión debe incrementarse en un término $\frac{a}{V^2}$, donde a es una constante y V el volumen ocupado por el gas.

Por otra parte, considerando el tamaño real de las moléculas, el volumen disponible efectivamente para sus movimientos es menor que el ocupado por el gas. Suponiendo las moléculas esféricas de radio r, el volumen de una de ellas es $V_m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$. Pero como los centros de las moléculas no se pueden aproximar a una distancia inferior a 2r, se puede tomar como radio efectivo de una molécula su diámetro y por tanto su volumen efectivo sería $\frac{1}{3} \pi \cdot (2\,r)^3 = 8\,V_m$. Si suponemos que el volumen V va siendo ocupado por n moléculas, una a una, el volumen a disposición de la primera es V, pero para la segunda será tan sólo $V - 8V_m$, y para la enésima será: $V - (n - 1)\ 8V_m$.

El espacio útil medio para cada molécula será la media geométrica de los espacios de que dispone cada una. Como se puede comprobar, el valor de esta media geométrica es, aproximadamente: $V - 4\,n\,V_m$.

Con todo esto la ecuación de Van der Waals toma la forma:

$$(P - \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = R\,T$$

válida para una mol de gas, donde $b = 4\ n\ V_m$.

Cuando la densidad del gas es muy pequeña, es decir, cuando sus moléculas se encuentran muy alejadas, los términos a/V^2 y b son despreciables frente a P y a V respectivamente y entonces la ecuación se confunde con la general de los gases perfectos, pero no es así para los gases reales, especialmente cuando se encuentran próximos a sus condiciones críticas.

Los valores de a y b ha podido comprobarse que no son rigurosamente constantes, sino que realmente dependen de *t*, lo cual explica las pequeñas desviaciones observadas para la ecuación de Van der Waals y ha sido motivo para nuevos intentos de mejoramiento de la ecuación de estado para los gases reales.

Kammerling Onnes ha propuesto la ecuación

$$P\,V = R\,T\,(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + ...)$$

donde B(T), C(T), etc., llamados coeficientes de virial, dependen de la temperatura. Como se ve, en los términos del paréntesis figuran como denominadores el volumen elevado a las potencias 1, 2, 3, ... y por tanto cuando el volumen es grande, todos estos términos son despreciables y la ecuación se confunde también con la de los gases perfectos.

CAPITULO 3

Estados de la materia (II)

CUERPOS CRISTALIZADOS.—Ya se ha dicho que la materia se puede presentar en tres estados físicos o estados de agregación llamados sólido, líquido y gaseoso, y también cuáles son las características esenciales de estos tres estados.

Sin embargo, no a todos los cuerpos que tienen forma y volumen constantes puede darse con toda propiedad la denominación de sólidos. Por el contrario, se reserva exclusivamente esta denominación para los llamados *cuerpos cristalizados,* que son aquellos cuyos elementos constitutivos, átomos, iones o moléculas, no sólo están fijos, sino que se encuentran ordenados regularmente formando un sistema designado con el nombre de red espacial, y cuyos nudos son ocupados por aquellos elementos, si bien no en posiciones invariables, sino oscilantes.

La forma de la red, que se manifiesta exteriormente por la forma poliédrica del cristal, por sus caras planas y sus aristas, depende del cuerpo de que se trate. En cristalografía se estudian los distintos tipos de redes cristalinas, no muy numerosos, caracterizados por las distancias a que sus caras cortan a tres ejes, llamados ejes cristalográficos. La menor porción de un cristal del que se puede reproducir el total por traslaciones sucesivas en las direcciones de los ejes cristalográficos, recibe el nombre de *paralelepípedo elemental,* siendo característico de cada paralelepípedo o celda unidad el número de elementos que contiene, la distancia entre ellos y los ángulos que forman sus aristas.

Los elementos que ocupan los nudos de las redes cristalinas, son unas veces los átomos, unidos fuertemente unos a otros (enlaces covalentes), lo que se traduce en una gran dureza y un elevado punto de fusión del cristal. Estas redes reciben el nombre de *redes atómicas* y sirve de ejemplo la red del diamante.

Otras veces las redes están formadas por átomos pero enlazados de un modo especial, gracias a una serie de electrones que no pertenecen concretamente a ningún átomo (enlaces metálicos). Estas redes llamadas *redes me-*

tálicas, son características, naturalmente, de los metales, y son la causa de las propiedades especiales de éstos.

Es frecuente también que los nudos de la red estén ocupados por iones, es decir, por átomos cargados eléctricamente, que están unidos mediante fuerzas electrostáticas muy fuertes también. Es ejemplo de estas *redes iónicas* la del cloruro de sodio.

Finalmente otras veces los nudos de la red cristalina están ocupados por moléculas, unidas entre sí por fuerzas muy débiles, llamadas fuerzas de Van der Waals (que contrastan con las que unen los átomos dentro de las moléculas, mucho más fuertes) lo que determina el bajo punto de fusión de estos cristales. La del iodo es un ejemplo de *red molecular.*

DIFRACCION DE LOS RAYOS X POR LOS CRISTALES.—El estudio sistemático de las redes cristalinas y la medida de las distancias que separan sus elementos, fue posible gracias al empleo de los rayos X.

Cuando la naturaleza de los rayos X era casi desconocida, se intentó demostrar su naturaleza ondulatoria y medir su longitud de onda haciéndolos interferir, pero los intentos fracasaron debido a la pequeñez de su longitud de onda (10^{-8} cm.) comparada con la distancia entre las rayas de las redes de difracción de que se disponía.

El físico alemán Von Laue, pensando que la distancia entre las moléculas (o los átomos) de los cuerpos cristalizados eran suficientemente pequeñas, creyó que los cristales naturales se comportarían como retículas de numerosos planos paralelos a distancias adecuadas para difractar los rayos X. Sus experiencias, realizadas con éxito, probaron la naturaleza ondulatoria de los rayos X y permitieron medir su longitud de onda. Luego, empleando rayos X de longitud conocida, fue posible calcular la distancia entre los átomos o entre los iones de un cristal.

Efectivamente, cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal natural, los elementos constitutivos de éste actúan como centros difractantes, que

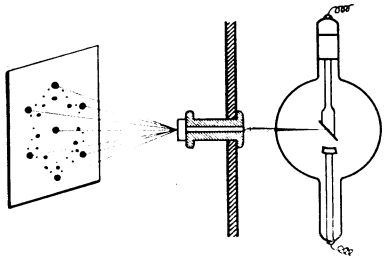


FIGURA 3-1.

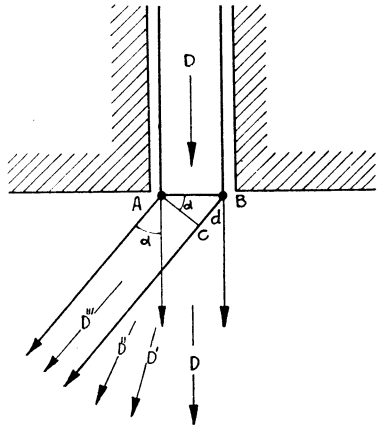


FIGURA 3-2.

emiten rayos en todas direcciones. Al salir éstos del cristal se superponen e interfieren y sólo adquieren una intensidad apreciable en determinadas direcciones, que son aquellas para las cuales las diferencias de marcha de los rayos que proceden de los distintos centros de difracción son iguales a un número par de semilongitudes de onda.

Cuando un haz de rayos X limitado por un estrecho tubo de plomo atraviesa una lámina cristalina antes de caer sobre una placa fotográfica, se obtiene sobre ésta un radiograma constituido por manchas distribuidas simétricamente alrededor de la dirección del eje del tubo de plomo (fig. 3-1).

Supongamos que en la dirección D (fig. 3-2) llega el haz de rayos X, que inciden en concordancia de fase sobre los dos átomos A y B. Estos reciben la radiación y actuando como nuevos centros de emisión lanzan rayos en todas direcciones. En la primitiva dirección los rayos procedentes de A y de B siempre estarán en concordancia de fase, pero considerando direcciones D′, D″, etc., los rayos que vienen de A y B no estarán en concordancia de fase hasta llegar a la dirección D‴, cuando la diferencia de camino recorrido BC vale λ. En general tiene que cumplirse que:

$$d = a \text{ sen } \alpha = n\lambda$$

donde a es la distancia entre los átomos A y B y λ es la longitud de onda de los rayos incidentes.

Considerando el fenómeno en el espacio de tres direcciones se demuestra que el ángulo entre la dirección de incidencia y la dirección en que salen los rayos del cristal θ, está relacionado con la distancia a y la longitud de onda λ, por la relación:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{K_1^2 + K_2^2 + K_3^2}$$

donde K_1, K_2 y K_3 son números enteros.

Los físicos ingleses Bragg, padre e hijo, desarrollaron un método, inspirado en el de Laue, pero más cómodo y más completo. Se funda en las interferencias de los rayos X, reflejados en los distintos planos reticulares de los cristales naturales.

Si un haz de rayos X incide sobre la cara de un cristal bajo un cierto ángulo α (fig. 3-3), puede suceder que los rayos AB, A′ B′, A″ B″..., etc., se superpongan al salir en la dirección BC después de reflejarse en los diferentes planos reticulares y entonces lo harán en concordancia de fase únicamente cuando la diferencia de marcha sea $NB' + B'B - NM = n\lambda$. En la figura siguiente (fig. 3-4) se puede comprobar fácilmente que la diferencia de marcha entre dos rayos reflejados en planos reticulares contiguos es:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta$$

donde d es la distancia entre los planos reticulares y θ es el ángulo del haz incidente con el plano sobre que incide.

El dispositivo de Bragg recibía los rayos X sobre un cristal dispuesto sobre una pequeña plataforma giratoria, y los rayos reflejados entraban en una cámara de ionización que giraba alrededor del mismo eje un ángulo siempre doble que el girado por el cristal. La cámara de ionización permitía medir la intensidad de la radiación reflejada.

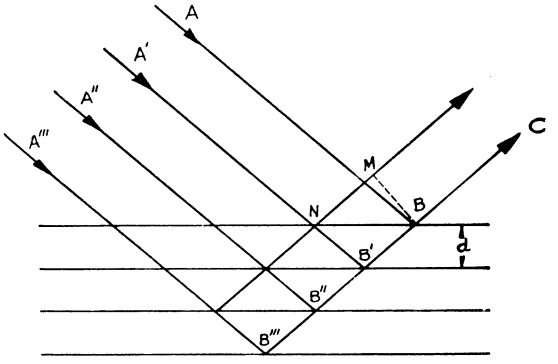


FIGURA 3-3.

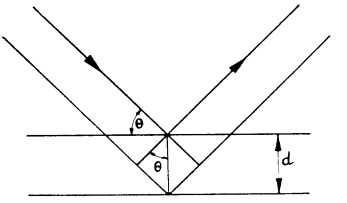


FIGURA 3-4.

De Broglie ideó una modificación más, sustituyendo la cámara de ionización por una película fotográfica dispuesta circularmente alrededor del eje de giro del cristal, de manera que los rayos reflejados en determinadas direcciones dejaban su huella en la película en forma de rayas (fig. 3-5).

Finalmente el método más práctico es el llamado del polvo cristalino.

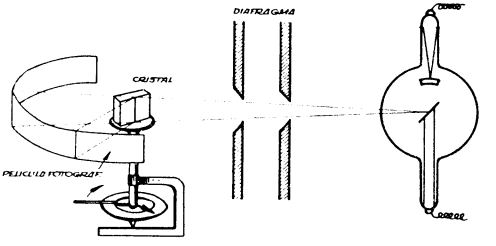


FIGURA 3-5.

En éste los rayos inciden sobre un aglomerado de polvo cristalino, donde hay infinidad de cristales microscópicos y naturalmente caras que reciben los rayos bajo todos los ángulos posibles; pero solamente salen difractados con intensidad apreciable, a un lado y otro de la dirección de incidencia,

aquellos que caen sobre las caras cristalinas bajo ángulos adecuados. Estos se reciben sobre una película fotográfica sobre la que se obtienen espectrogramas de rayas.

FUSION Y SOLIDIFICACION.—Se llama *fusión* el paso de un cuerpo del estado sólido al líquido y se llama *solidificación* el proceso inverso.

Ya hemos dicho que las moléculas o iones que forman un cristal, se encuentran vibrando continuamente alrededor de sus posiciones medias de equilibrio, estando por tanto dotadas de una energía que, lo mismo que hemos visto en los gases, es proporcional a su temperatura absoluta.

A medida que se eleva la temperatura de un sólido, esa energía aumenta y sus movimientos se hacen cada vez más violentos, hasta que llega un momento en que las fuerzas de enlace que les unen, unos alrededor de otros, no son suficientes para mantenerlos unidos. En ese preciso momento, el edificio cristalino se cuartea y se hunde literalmente: el sólido pierde su forma, y aunque las moléculas no quedan completamente libres ciertos grupos de ellas adquieren movilidad, lo que permite al cuerpo adoptar la forma de la vasija en que se encuentre, pero sin tener tendencia a aumentar el volumen, puesto que las moléculas no tienden a separarse.

Por otra parte, la rotura de los enlaces del sólido requiere una determinada energía, y de acuerdo con el principio de la equipartición, las moléculas no aumentarán su energía cinética, mientras haya enlaces por destruir que absorban energía.

Finalmente es lógico que para romper los enlaces contenidos en una misma cantidad de materia (una unidad de masa), se necesite siempre igual cantidad de energía.

Estos razonamientos explican las leyes experimentales observadas en la fusión de los cuerpos, que son las siguientes:

1. Cada cuerpo funde a una temperatura fija, llamada punto de fusión. Esa temperatura es aquella a la cual la energía cinética de las moléculas del cuerpo equilibran a sus fuerzas de enlace.

2. Mientras dura la fusión la temperatura permanece constante. El calor que recibe el cuerpo en ese tiempo se invierte exclusivamente en destruir los enlaces que ligaban las moléculas.

3. El calor necesario para fundir un gramo de un sólido, es característico de cada cuerpo y recibe el nombre de *calor de fusión.*

Naturalmente cuando un líquido se enfría, se verifican los cambios a la inversa; y el líquido solidifica. La temperatura de solidificación es la misma que la de fusión, mientras dura la solidificación la temperatura permanece constante y en ese tiempo el cuerpo desprende el mismo calor que tomó para fundir.

Hay que hacer notar que, para que un sólido funda, es necesario en primer lugar elevar su temperatura hasta su punto de fusión y luego darle el calor necesario para fundir.

FUSION FRANCA Y FUSION PASTOSA. ESTADO VITREO.—Hay cuerpos que no presentan una temperatura fija de fusión. Tal sucede con la parafina y el vidrio entre otros. Estos cuerpos reblandecen antes de fundir, y no hay en ese aparente cambio de estado un momento en que la temperatura permanezca estacionaria ni que podamos afirmar con seguridad que empieza o termina la fusión.

Se llama *fusión franca o cristalina,* la que tiene lugar a temperatura constante y fija sin que el cuerpo se reblandezca previamente. Se llama *fusión pastosa* la que no tiene lugar a una temperatura definida, reblandeciendo el cuerpo antes de fundir. La primera es propia de los cuerpos cristalinos y la segunda es propia de los cuerpos en estado vítreo.

Para representar gráficamente la solidificación de un cuerpo, se le toma líquido y se va enfriando poco a poco, anotando los tiempos transcurridos y las temperaturas de cada momento. Llevando los valores obtenidos a un sistema de coordenadas, se obtiene una gráfica que presenta tres partes: la primera descendente, porque el líquido disminuye su temperatura a medi-

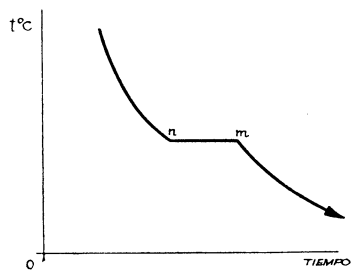


FIGURA 3-6.

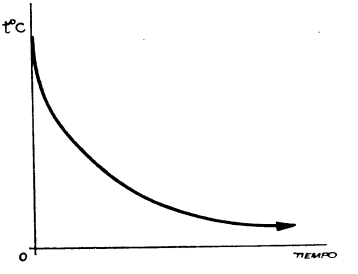


FIGURA 3-7.

da que pasa el tiempo; una segunda recta, paralela al eje de los tiempos indica que la temperatura se mantiene constante algún tiempo, durante el cual el líquido solidifica; la tercera parte de la gráfica es también descendente e indica que el sólido se enfría también con el tiempo (fig. 3-6).

Si de manera semejante representamos el paso inverso, es decir, de sólido a líquido, dando calor al cuerpo, se obtiene una gráfica del mismo tipo pero ascendente al principio y al final, estando situada su porción recta a igual temperatura que en el primer caso.

En la representación gráfica de la fusión o de la solidificación del vidrio o de la parafina, se observa que la temperatura no se mantiene estacionaria en ningún momento y la gráfica que se obtiene es una línea continua, ya que estos cuerpos no tienen una temperatura fija de fusión (fig. 3-7).

Se ha considerado mucho tiempo a los cuerpos en estado amorfo o estado vítreo, como líquidos cuyas moléculas encontraban mutuamente tanta resistencia para cambiar de posición que prácticamente ocupaban posicio-

nes fijas y *por tanto* con apariencia de sólidos, es decir, que se trataba de líquidos muy viscosos. Cuando se elevaba la temperatura de los mismos, se decía que disminuía la viscosidad y, poco a poco, las moléculas recuperaban su movilidad y el cuerpo sus propiedades de líquido.

Hoy día se considera el *estado vítreo* como un estado especial entre el sólido y el líquido, donde las moléculas se encuentran retenidas unas alrededor de otras a distancias que no son siempre iguales, como tampoco lo son las fuerzas de los enlaces. Por tanto, al elevar la temperatura de uno de estos cuerpos no todos los enlaces se rompen al mismo tiempo, es decir, a igual temperatura, de manera que se produce una "fusión" progresiva.

SUBLIMACION. PRESION DE VAPOR DE LOS CRISTALES.— Cuando se toman unos cristales de iodo y se calientan suavemente, se observa el desprendimiento de vapores densos de color violeta y llega a desaparecer todo el iodo sin fundir.

Se llama *sublimación* al paso de un sólido directamente al estado de vapor. La sublimación tiene lugar con absorción de calor.

Si los vapores de iodo se recogen sobre una superficie fría, se condensan nuevamente formando cristales de iodo sólido.

Ya sabemos que las moléculas de los cuerpos poseen una energía que aumenta con su temperatura. En los sólidos esta energía no es suficiente para vencer las fuerzas de cohesión, pero puede darse el caso de que en un momento dado, alguna tenga una energía mucho mayor que el término medio de ellas, y entonces se separa o desprende pasando al estado de vapor. En esto consiste la sublimación que, naturalmente, se favorece elevando la temperatura.

Cuando la sublimación tiene lugar en un recinto cerrado donde previamente se ha hecho el vacío, se va acumulando vapor, hasta que llega un momento en que el fenómeno cesa en apariencia: el sólido no disminuye y la cantidad de vapor presente no aumenta. A este equilibrio se llega cuando el número de moléculas que se desprenden del sólido en cada unidad de tiempo es igual al de moléculas de vapor que, al chocar en sus movimientos desordenados contra el sólido, son retenidas por éste.

El vapor contenido en el recinto tiene una presión (que puede medirse con un manómetro), que se llama *presión de vapor del sólido* a la temperatura a que se encuentra.

Si aumentamos la temperatura del sólido, la energía media de sus moléculas aumenta y el número de las mismas que se desprende en la unidad de tiempo crece, rompiéndose el equilibrio que se restablece después, cuando aumenta suficientemente la cantidad de vapor acumulada y por tanto su presión, es decir, que la presión de vapor de un sólido aumenta con la temperatura.

Los cuerpos que a baja temperatura tienen ya una elevada presión de vapor, son los que subliman fácilmente, como sucede con el iodo y la naf-

talina. En éstos, la presión de vapor sobrepasa la atmosférica a poco que se calienten.

Se puede representar en un sistema de coordenadas la presión de vapor de un sólido en función de la temperatura y se obtiene en general una gráfica ascendente como muestra la figura 3-8.

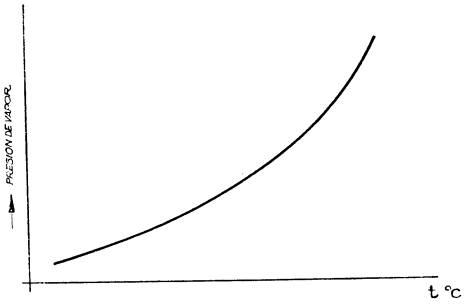


FIGURA 3-8.

PROPIEDADES DE LOS LIQUIDOS. TENSION SUPERFICIAL.— Sabemos que los cuerpos en estado líquido se caracterizan por la constancia de su volumen y la variabilidad de su forma, y también hemos dicho que en los líquidos la energía de sus elementos constitutivos es suficiente para equilibrar las fuerzas de enlace, aunque no para que sus moléculas se separen cada vez más. En los líquidos, las moléculas no se encuentran en general independientes, sino formando agrupaciones, o bloques, donde aquéllas se encuentran en un estado pseudo-cristalino, siendo esas agrupaciones las que tienen libertad de movimiento. No obstante, para simplificar nuestra imagen de un líquido supondremos que sus moléculas son independientes.

La particular constitución de los líquidos da origen a la llamada tensión superficial.

Sabido es que ciertos insectos pueden mantenerse sobre la superficie del agua sin hundirse, como también lo hace una aguja engrasada dejada con cuidado sobre la superficie del agua. Si se observa la superficie del agua en ambos casos por reflexión, se puede comprobar que se ha producido una depresión, lo mismo que cuando un cuerpo pesado descansa sobre una membrana tensa. Y es que la superficie libre de un líquido se comporta como si fuese una membrana elástica, cuya tensión recibe el nombre de *tensión superficial.*

El origen de la tensión superficial se encuentra en la atracción mutua entre las moléculas superficiales del líquido. En efecto, una molécula del interior del mismo es atraída por todas las moléculas que se encuentran a su alrededor dentro de un radio determinado, y todas estas acciones se anu-

lan y contrarrestan mutuamente. Pero una molécula situada en la superficie del líquido es atraída por las que se encuentran en sus proximidades, tanto las de la misma superficie como las que se encuentran debajo de ella, siempre, naturalmente, dentro del radio de atracción molecular. Mientras que estas últimas son fuerzas concurrentes, que dan una resultante normal a la superficie del líquido y cuyo valor por cm^2 es lo que se llama *presión molecular* que se cifra en centenares de atmósferas, las fuerzas que actúan mutuamente en todas las direcciones de la superficie del líquido dan lugar a la tensión superficial. Su valor por unidad de longitud recibe el nombre de *constante capilar.*

VAPORIZACION. EVAPORACION Y EBULLICION. INTERPRETACION CINETICA.—*La vaporización* es el paso de un cuerpo del estado líquido al estado gaseoso o de vapor. Cuando tiene lugar solamente a través de la superficie libre, recibe el nombre de *evaporación.* Si tiene lugar con la participación de toda la masa líquida recibe el nombre de *ebullición.*

Cuando se vierte un poco de agua en el suelo, o cuando nos humedecemos las manos con unas gotas de alcohol, se observa que al cabo de cierto tiempo desaparece el líquido, que se ha convertido en vapor y se ha difundido en la atmósfera. Decimos que el líquido se evapora. El hecho de que notemos las manos frías en el caso del alcohol, demuestra que el paso de un líquido al estado de vapor tiene lugar absorbiendo calor.

Pongamos ahora un líquido a calentar en una vasija, y observemos lo que ocurre mientras se eleva su temperatura. Si el líquido es agua, por ejemplo, se ve que al aproximarse su temperatura a cien grados centígrados, se empiezan a formar burbujas en el fondo, que se desprenden y ascienden hacia la superficie, pero antes de llegar a ella disminuye de tamaño y llegan a desaparecer, oyéndose al mismo tiempo un ruido que se conoce con el nombre de canto del líquido. Poco después, cuando la temperatura en toda la masa del agua es de cien grados, las burbujas consiguen llegar a la superficie y allí rompen, pasando a la atmósfera el vapor que encierran. Se dice que el líquido hierve. Mientras dura la ebullición se puede comprobar que la temperatura permanece constante y si dejamos de aportar calor, el agua deja de hervir.

Según se observa, aunque los dos fenómenos tienen lugar con absorción de calor, el primero se verifica a cualquier temperatura y el segundo solamente a temperatura constante para cada líquido, llamada *temperatura de ebullición.*

La explicación de estos procesos es muy sencilla de acuerdo con la teoría cinética.

Las moléculas de los líquidos en general tienen energía suficiente (por término medio) para equilibrar la cohesión, pero no para desasirse unas de otras. Sin embargo, a cualquier temperatura se pueden encontrar moléculas que accidentalmente tienen mayor energía que el término medio, y éstas

son las que pueden atravesar la superficie libre del líquido (capa de paso) y pasar a vapor.

Dado que la evaporación tiene lugar a través de la superficie libre del líquido, y puesto que la energía de las moléculas aumenta con la temperatura, la evaporación se favorece aumentando la superficie libre y elevando la temperatura del líquido.

La explicación de la ebullición también es inmediata. Cuando se eleva suficientemente la temperatura del líquido, la energía media de sus moléculas llega a tener valor suficiente para, rebotando unas sobre otras, separarse, en cuyo momento se forman burbujas de vapor en cualquier punto de la masa, y el líquido hierve. Se comprende que el vapor contenido en las burbujas debe tener una presión igual a la presión atmosférica, pues en caso contrario ésta las aplastaría y haría desaparecer. Esto es lo que sucedía cuando se formaban burbujas en el fondo de la vasija que desaparecían antes de llegar a la superficie libre, por encontrar capas de líquido más frías.

Se comprende por tanto que cada líquido hierve a una temperatura fija, que es aquella a la que su presión de vapor es igual a la presión atmosférica y también que durante la ebullición la temperatura permanezca constante, puesto que el calor que entonces recibe el líquido no se emplea en aumentar la energía cinética de sus moléculas, sino solamente en realizar la transformación de líquido a vapor. La cantidad de calor necesaria para transformar un gramo de un líquido en vapor, estando ya a su temperatura de ebullición, recibe el nombre de *calor de vaporización.*

PRESION DE VAPOR DE LOS LIQUIDOS.—Cuando la vaporización tiene lugar en un recinto cerrado, donde el vapor producido queda en presencia del líquido que le da origen, a medida que aumenta la cantidad de vapor presente, es mayor el número de moléculas del mismo que chocan con la superficie del líquido y quedan retenidas por él. De esta manera llega un momento en que no puede aumentar la cantidad de vapor, porque en cada momento vuelven al líquido tantas moléculas como salen de él. En este instante la tendencia del líquido a vaporizarse o *tensión de vapor,* queda equilibrada por la presión del vapor sobre su superficie.

Si aumentamos la temperatura del líquido, su tensión de vapor aumenta y el equilibrio se romperá, evaporándose cierta cantidad de líquido, hasta que aumente la presión del vapor producido y vuelva a equilibrar a la tensión de vapor.

Cada líquido tiene una tensión de vapor determinada para cada temperatura, que se mide por la presión de su vapor cuando se encuentra en equilibrio con él a dicha temperatura. Esta presión recibe el nombre de *presión máxima de vapor.*

El vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido que le dio origen recibe el nombre de *vapor saturante.* Se dice que el recinto donde se en-

cuentra se halla saturado de vapor y su presión es la presión máxima de vapor a aquella temperatura.

Cuando en un recinto hay menos cantidad de vapor que el necesario para estar en equilibrio con el líquido del que procede a aquella temperatura, se dice que el recinto no está saturado y su presión es menor que la presión máxima de vapor.

Si se quiere representar gráficamente la presión de vapor de un líquido en función de la temperatura, se obtiene una curva ascendente. Cuando se representan en el mismo sistema de ejes la presión de vapor de un líquido y la presión de vapor del sólido correspondiente, ambas curvas se cortan en un punto, que representa precisamente la temperatura a que son iguales las tensiones de vapor, del sólido y del líquido y que corresponde a la temperatura de fusión.

VISCOSIDAD.—Ya hemos visto que las moléculas (o grupos de moléculas) en los líquidos están en continuo movimiento resbalando unas sobre otras. Este hecho supone prácticamente una fuerza de rozamiento que dificulta el desplazamiento libre de las mismas y que se manifiesta exteriormente, por una resistencia más o menos grande que presentan los líquidos a fluir por un orificio o conducto estrecho. Dicho rozamiento llamado *viscosidad,* tiene lugar también entre las moléculas del líquido y las paredes del tubo por donde circula, lo cual provoca el fenómeno conocido por pérdida de carga de un líquido a lo largo de una conducción.

La viscosidad se presenta también en los gases aunque en menor grado que en los líquidos, siendo de notar que mientras en aquéllos aumenta con la temperatura, en los líquidos disminuye con ella.

CAPITULO 4

Propiedades de las disoluciones

SISTEMAS DISPERSOS.—Cuando una substancia se reparte en el seno de otra dando lugar a un conjunto homogéneo, se forma lo que recibe el nombre de *sistema disperso.* Se llama *fase dispersa* al cuerpo que se reparte en el otro y *fase dispersante* aquel que constituye el vehículo de dispersión.

Según el tamaño de las partículas de la fase dispersa, el sistema formado recibe diferentes nombres. Si ese tamaño es mayor de 10^{-5} cm., se llama *dispersión.* Cuando está comprendido entre 10^{-5} y 10^{-7} cm. recibe el nombre de pseudodisolución, dispersión coloidal o *disolución coloidal.* Finalmente, si es inferior a 10^{-7} cm. se denomina *disolución verdadera.*

Las partículas dispersas en el primer caso pueden verse con ayuda del microscopio. En el segundo caso, las partículas dispersas (micelas) pueden observarse mediante el ultramicroscopio. Las partículas de la fase dispersa en el caso de las disoluciones verdaderas, son invisibles a todos los medios de observación.

De todos los sistemas dispersos, las dispersiones groseras son las menos interesantes y las dioluciones verdaderas las que mayor interés tienen para nosotros.

DISOLUCIONES: SUS CLASES.—Como el tamaño de las moléculas de cualquier cuerpo es inferior al límite indicado antes de 10^{-7} cm., puede decirse que una disolución verdadera se forma cuando se mezclan íntimamente dos o más substancias, molécula a molécula, resultando un conjunto homogéneo en todos sus puntos. Los cuerpos que forman la disolución reciben el nombre de componentes, llamándose a la fase dispersa, *soluto,* y a la fase dispersante, *disolvente.*

Las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas, según sea el estado físico final de la mezcla. Así, el aire es una disolución gaseosa; el agua salada o una mezcla de agua y alcohol son disoluciones líquidas; el bronce es una disolución sólida formada por una mezcla de cobre y estaño.

Cuando en un disolvente líquido como el agua se añade poco a poco un soluto, sólido o líquido, se alcanza por lo general un momento en que la disolución contiene el máximo de soluto que puede admitir. Entonces, las nuevas cantidades de soluto que se agreguen quedan sin disolver y entonces

se dice que la disolución se encuentra saturada de ese componente. Generalmente, si se eleva la temperatura de la disolución, ésta admite nuevas cantidades de soluto antes de alcanzar de nuevo el estado de saturación.

De modo general, cuando la proporción de soluto frente a la del disolvente es pequeña, la disolución se dice que es diluida. Cuando esa proporción es grande, se dice que la disolución es concentrada.

CONCENTRACION DE LAS DISOLUCIONES. FORMA DE EXPRESARLA.—Se llama concentración de una disolución a la relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad total de disolución. Esta relación puede indicarse de diferentes modos: Unas veces se expresa por el *tanto por ciento,* en peso o en volumen, del soluto respecto de la disolución total. Así, por ejemplo, una disolución al 10 % de una substancia es la que contiene 10 gr. de soluto por 100 gr. de disolución. Algunas veces se expresa la concentración en tanto por ciento del soluto respecto al disolvente, es decir, que en el caso anterior, la disolución contendría 10 gr. de soluto por 100 de disolvente. Si no se dice otra cosa se entiende lo primero.

En Química, la concentración de las disoluciones suele darse por su *molaridad,* es decir, por el número de moléculas gramo de soluto contenidas en un litro de disolución. Entonces se dice que una disolución es molar, cuando contiene una molécula gramo del cuerpo disuelto en un litro de disolución. La solución recibe el nombre de decimomolar, medio molar, dos molar, etc., cuando contiene por litro de disolución 0,1, 0,5, 2, etc., moléculas gramo de soluto.

Estas disoluciones se obtienen disolviendo la cantidad prevista del soluto en una cierta cantidad de disolvente, y completando luego el volumen con más disolvente hasta el límite propuesto.

Otras veces la concentración se expresa por el número de equivalentes gramo de soluto contenidos en un litro de disolución y a esta relación se le llama *normalidad* de la misma. En el caso de los ácidos monobásicos o de los hidróxidos de los metales monovalentes, coincide el equivalente gramo y la molécula gramo, por lo que también la molaridad y la normalidad de las disoluciones son iguales. En el caso de los ácidos bibásicos o de los hidróxidos de los metales bivalentes, la molaridad es la mitad de la normalidad. Así, por ejemplo, una disolución molar de ácido sulfúrico es dos normal del mismo ácido.

El empleo de la normalidad para expresar la concentración, tiene la ventaja de que en cualquier caso los volúmenes iguales de disoluciones de igual normalidad se corresponden o reaccionan completamente unos con otros. Así, por ejemplo, 100 cm^3 de una disolución normal de un ácido, reacciona totalmente con 100 cm^3 de una solución normal de cualquier base o con 50 cm^3 de disolución dos normal de la base, etc. En general dos disoluciones de normalidades N_1 y N_2 reaccionan mutuamente cuando sus volúmenes están en la relación

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

o lo que es lo mismo, cuando

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Muchas veces cuando se quiere obtener una disolución de una normalidad determinada no se consigue con exactitud, aunque se aproxime mucho a la concentración deseada. Entonces es costumbre determinar un coeficiente o *factor*, por el que se debe multiplicar el volumen empleado de la disolución para obtener el volumen que se habría empleado realmente si la disolución tuviese exactamente la normalidad teórica. Este factor se determina calculando la normalidad real, mediante el empleo de una solución tipo, y se divide luego la normalidad teórica por la normalidad real calculada.

Con menos frecuencia se expresa la concentración de una disolución por su *molalidad*, que viene dada por el número de moles de soluto contenidas en un kilo de disolvente.

También se puede dar la concentración de una disolución por su *fracción molar*, entendiéndose por tal la relación o cociente entre el número de moles de soluto y el número total de moles de soluto y disolvente. Es decir:

$$\text{Fracción molar} = \frac{\text{Número de moles de soluto}}{\text{Número total de moles}}$$

DISOLUCIONES DE SOLIDOS EN LIQUIDOS. CURVAS DE SOLUBILIDAD.—De todas las disoluciones, las que presentan mayor interés son las de sólidos en líquidos. Se llama *solubilidad* de una substancia en un disolvente a una temperatura determinada, la cantidad de esa substancia contenida en 100 gr. de disolución saturada a la temperatura que se fija. En general, la solubilidad de una substancia varía con la temperatura y para la mayor parte de los sólidos aumenta con ella.

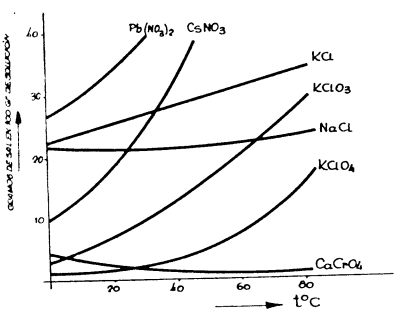


FIGURA 4-1.

Para estudiar la influencia de la temperatura en la solubilidad de una substancia se construyen las llamadas curvas de solubilidad (fig. 4-1). Para ello se toma sobre un sistema de ejes coordenados las solubilidades en ordenadas y las temperaturas en abscisas. Se obtiene así una curva que, en general, es ascendente, aunque las hay que apenas varían con la temperatura o que descienden con ella. Se trata entonces de cuerpos cuya solubilidad permanece prácticamente constante con la temperatura, o cuya solubilidad disminuye a medida que aquélla aumenta.

Las curvas de solubilidad están formadas por todos los puntos que representan temperaturas y cantidades de soluto con las que se pueden obtener soluciones saturadas. Todos los puntos del plano de la gráfica situados por debajo de la curva, representan temperaturas y cantidades de soluto para las cales la disolución no llega a estar saturada y los puntos por encima de la curva representan temperaturas y cantidades de soluto con las cuales se obtendrían soluciones más concentradas que las saturadas a las que se denomina *disoluciones sobresaturadas.*

Naturalmente, no es fácil obtener disoluciones sobresaturadas; pero el estudio de las curvas de solubilidad nos permite ver una manera de obtenerlas. El procedimiento consiste en preparar una disolución saturada a temperatura elevada y dejarla luego enfriar, procurando que la disolución permanezca en completo reposo y que en su seno no se encuentren partículas sólidas de ninguna clase. La disolución así obtenida representa una situación inestable que tiende a desaparecer, bastando muchas veces agitar o remover la disolución o dejar caer en ella una partícula sólida del cuerpo disuelto, para que, rápidamente, se deposite sólida toda la cantidad de soluto que excede a la que corresponde al estado de saturación.

Hay algunas substancias cuyas curvas de solubilidad presentan discontinuidades notables. En general, presentan puntos de inflexión en aquellas temperaturas a las cuales el soluto sufre algún cambio que modifica su solubilidad, como puede ser el número de moléculas de agua de cristalización. Así, por ejemplo, la curva de solubilidad del sulfato sódico presenta un punto anguloso a 32,38° C, debido a que por debajo de esta temperatura es estable en forma de decahidrato, mientras que por encima de dicha temperatura es estable la sal anhidra. La curva correspondiente al carbonato sódico presenta dos puntos de inflexión, uno a los 32° C y otro a los 35,1° C, debido a que por debajo de la primera temperatura es estable el decahidrato; entre la primera y la segunda, el heptahidrato, y por encima de la segunda, el monohidrato.

PRESION DE VAPOR DE LAS DISOLUCIONES. LEY DE RAOULT.—Conocido desde muy antiguo el hecho de que las disoluciones tienen puntos de ebullición más altos que los disolventes puros, y recordando que el punto de ebullición de un líquido es aquel para el cual su tensión de vapor iguala a la presión atmosférica (cap. anterior), resulta evidente que la tensión de vapor de una disolución ha de ser inferior a la del disolvente puro.

Babo estudió las presiones de vapor de diferentes disoluciones y encontró que el descenso relativo de la presión de vapor de las disoluciones es independiente de la temperatura, es decir:

$$\frac{P_o - P}{P_o} = \frac{\Delta p}{P_o} = \text{Cte}$$

siendo P_o y P las presiones de vapor del disolvente y de la disolución res-

pectivamente. Esto significa que la presión de vapor de una disolución acuosa de una concentración determinada, es inferior en un tanto por ciento fijo a la presión del agua pura, cualquiera que sea la temperatura.

Más tarde se pudo comprobar también que la disminución de la presión de vapor es proporcional a la cantidad de substancia disuelta.

Si se representa en el mismo gráfico la curva de presiones de vapor del hielo, la de presiones de vapor del agua líquida y la de presiones de vapor de una disolución acuosa (figura 4-2), se comprende perfectamente el aumento del punto de ebullición y el descenso del punto de congelación de la disolución respecto al disolvente puro.

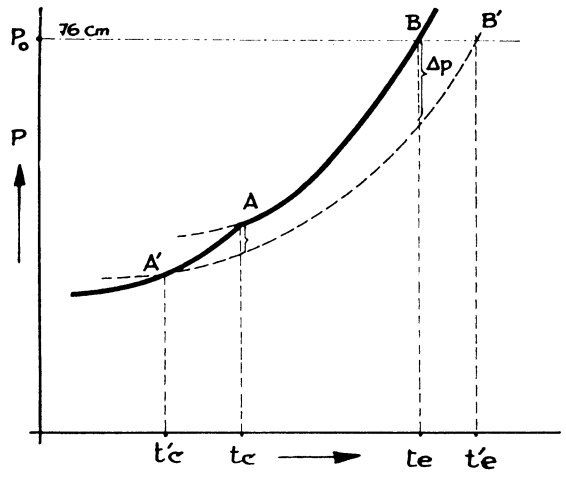


FIGURA 4-2.

Efectivamente, se observa que la temperatura de fusión del agua es t_c que corresponde a la intersección A de las curvas de presión de vapor del sólido y el líquido, puesto que es entonces cuando, por tener ambas fases la misma presión de vapor, pueden coexistir. Se ve también que el punto de ebullición del agua pura es t_e que corresponde al punto B de la curva de presiones de vapor, porque a esa temperatura la presión de vapor del agua vale lo mismo que la presión atmosférica. Por tanto, como la curva de presiones de vapor de la disolución es siempre más baja que la del agua pura, los puntos de congelación y de ebullición de la misma t'_c y t'_e serán más bajo y más alto respectivamente que los de ésta.

Se llama *elevación molar del punto de ebullición* (E_e) y *descenso molar del punto de congelación* (E_c) de un disolvente, la variación de dichas temperaturas para la disolución formada disolviendo una mol de soluto en 1.000 gr. de disolvente.

De numerosas observaciones llevadas a cabo de manera sistemática dedujo RAOULT una ley de gran importancia que lleva su nombre y que puede enunciarse del siguiente modo: La elevación molar del punto de ebullición y el descenso molar del punto de congelación para un disolvente determinado (para pequeñas concentraciones) es constante e independiente de la substancia disuelta.

Los valores de E_c y E_e para el agua son respectivamente 1'86 y 0'511 grados centígrados.

La ley de Raoult no se cumple para las disoluciones acuosas de los ácidos, bases y sales, disoluciones que, por otra parte, conducen la corriente eléctrica descomponiéndose a su paso, por lo que se llamaron conductores de segunda clase o electrolitos. En esta clase de disoluciones, el descenso del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición es mayor de lo que se podía esperar por la cantidad de soluto presente, comportándose como si el número de moléculas disueltas fuese mayor que el que realmente hay en la disolución. Este hecho se explica, como veremos más adelante, por la disociación de cierto número de moléculas de soluto en partes más pequeñas (iones), por lo que realmente el número de partículas presentes es mayor que el de moléculas disueltas.

CRIOSCOPIA Y EBULLOSCOPIA.—La ley de Raoult permite determinar fácilmente el peso molecular de una substancia midiendo el descenso del punto de congelación o la elevación del punto de ebullición de una disolución. En efecto, el procedimiento consistiría en ir añadiendo poco a poco, sobre 1.000 gr. de agua, cantidades crecientes de soluto, hasta conseguir que la disolución congelase a 1,86° C bajo cero, pues entonces la cantidad de substancia añadida sería una mol y su peso molecular sería igual al número de gramos añadidos.

En la práctica no se opera con 1.000 gr. de agua, sino con una cantidad cualquiera previamente pesada p, ni se añade substancia hasta conseguir un descenso de 1,86° C, sino una cantidad arbitraria pesada con toda precisión m. Como el descenso obtenido es proporcional al número de moles ($\frac{m}{M} = n$) disueltos y es inversamente proporcional a la cantidad de disolvente empleado, se tiene:

$$\triangle t^{\circ} = \frac{E_c \cdot m \cdot 1000}{M \cdot p}$$

donde si se mide el descenso $\triangle t$, el único dato desconocido es M o masa molecular que se busca, es decir que:

$$M = \frac{E_c \cdot m \cdot 1000}{p \triangle t^{\circ}}$$

Se comprende que pueden seguirse dos métodos análogos según que se determine el descenso del punto de congelación o la elevación del punto de ebullición de la disolución, métodos que reciben el nombre de *crioscopia* y *ebulloscopia.*

La técnica para aplicar estos métodos se debe a Beckmann. Para el método crioscópico se emplea un vaso crioscópico A (fig. 4-3) provisto de una tubuladura lateral y de un agitador. Su boca va cerrada por un tapón atravesado por un termómetro metaestable de Beckmann sumamente sensible que permite medidas de $\pm$ 0,001° C, cuyo bulbo queda bañado por el agua

que servirá de disolvente y que se ha pesado con exactitud previamente. El vaso crioscópico se introduce en otro algo más ancho, vacío y sin tocar a sus paredes y ambos dentro de otro mayor con una mezcla frigorífica. La temperatura del agua empieza entonces a descender lentamente y se determina su punto de congelación. Después se introduce por la tubuladura lateral m gr. de soluto bien pasados y se determina de nuevo el punto de congelación, o mejor dicho, la diferencia de los puntos de congelación de la disolución con el disolvente puro. Aplicando la fórmula anterior se determina el peso molecular del cuerpo con que se experimenta.

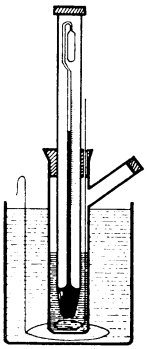


FIGURA 4-3.

Para el método ebulloscópico se emplea un procedimiento semejante.

OSMOSIS Y PRESION OSMOTICA.—La difusión de dos líquidos o dos disoluciones, puede realizarse poniéndolos directamente en contacto uno (el menos denso) sobre otro con sumo cuidado para que no se mezclen mecánicamente, pero resulta mucho más cómodo poner los dos líquidos a ambos lados de una membrana, cuyos poros permitan la difusión a su través, pero que impida su mezcla mecánica. La difusión de dos líquidos separados por un tabique permeable (por lo menos para uno de ellos) recibe el nombre de *ósmosis*.

Esta difusión a través de una membrana no tiene lugar de la misma manera que cuando se encuentran directamente en contacto, debido a que, en general, la facilidad de ambos líquidos para atravesar la membrana es diferente, por lo que la corriente que se establece en un sentido es mayor que la que se establece en el otro. Ello depende de la naturaleza de los líquidos y de la membrana que los separe. La corriente establecida en ambos sentidos reciben el nombre de *endósmosis* y *exósmosis*.

Todas las experiencias sobre ósmosis se realizan fácilmente con ayuda del osmómetro. Consiste en un frasco cuyo fondo es una membrana y cuya boca está cerrada por un tapón atravesado por un tubo de vidrio graduado (figura 4-4). Se llena el frasco con uno de los líquidos (el menos difusible) y se introduce dentro de un recipiente mayor conteniendo el otro. Si la endósmosis es superior a la exósmosis, el líquido penetra dentro del osmómetro y asciende por el tubo graduado, lo que permite conocer la diferencia de velocidades entre ambas corrientes. Llega un momento en que la presión hidrostática debida a la diferencia de alturas del líquido dentro y fuera del osmómetro, compensa la diferencia entre la endósmosis y la exósmosis, en cuyo momento se establece un equilibrio

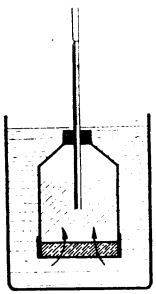


FIGURA 4-4.

dinámico en que ni aumenta el desnivel ni, aparentemente, entra o sale líquido en el osmómetro.

PRESION OSMOTICA DE LAS DISOLUCIONES. LEYES DE LA PRESION OSMOTICA.—Cuando dentro del osmómetro se pone una disolución y fuera el disolvente puro, siendo la membrana de las llamadas semipermeables, que permiten a su través el paso del disolvente puro pero no el de la substancia disuelta, el disolvente penetra en el osmómetro más rápidamente que sale y alcanza una altura en el tubo del osmómetro que llegado el equilibrio representa un exceso de presión por parte de la disolución con relación al disolvente puro. Dicha presión recibe el nombre de *presión osmótica.*

La presión osmótica fue descubierta por Pfeffer cuando hacía estudios de fisiología vegetal, observando que las disoluciones acuosas contenidas en el interior de las células tenían tendencia a diluirse más y más cuando dichas células se encontraban sumergidas en agua pura, penetrando ésta a través de la membrana celular.

También fue Pfeffer el primero que hizo medidas de la presión osmótica, valiéndose para ello de la célula por él construida, que consiste en un vaso de porcelana porosa preparado como después diremos, en cuyo interior se coloca la disolución cuya presión osmótica se quiere estudiar (fig. 4-5). La célula mencionada tiene un tapón atravesado por un capilar cerrado por un extremo y doblado formando un manómetro de aire comprimido. En este tubito hay aire, separado de la disolución de la célula por una columna de mercurio.

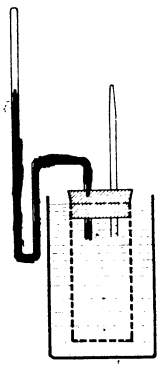


FIGURA 4-5.

Para preparar el vaso de porcelana o célula, se llena de una disolución de sulfato de cobre al mismo tiempo que se sumerge en otra de ferrocianuro potásico. Ambas disoluciones penetran por los poros de la porcelana en sentidos contrarios, y cuando entran en contacto en el espesor de la pared porosa, se precipita ferrocianuro de cobre, que rellena los poros, pero que se comporta como una membrana semipermeable, con lo que todo el vaso se conviente en un saco de paredes semipermeables.

Una vez colocada la disolución dentro de la célula de Pfeffer y bien cerrada, evitando con todo cuidado que queden burbujas de aire, se sumerge en agua pura, que penetra poco a poco en la célula, con lo que el mercurio del manómetro comprime el aire del mismo, hasta que su presión equilibra la presión osmótica de la disolución.

Las medidas realizadas con el mayor cuidado permitieron enunciar las siguientes leyes por las que se rige la presión osmótica de las disoluciones:

1. La presión osmótica es proporcional a la concentración de la disolución.
2. La presión osmótica de cualquier disolución crece proporcionalmente a su temperatura absoluta.

TEORIA CINETICA DE LAS DISOLUCIONES Y EXPLICACION CINETICA DE LA PRESION OSMOTICA.—La teoría cinética de los líquidos es tan sólo un caso particular de la teoría cinética de la materia cuyos principios generales ya son conocidos. En el caso de los líquidos, la teoría fue comprobada por Perrin, que empleando el ultramicroscopio hizo numerosas observaciones de suspensiones acuosas de partículas pequeñísimas (del orden de 10^{-5} cm.).

En primer lugar observó que las partículas suspendidas en el líquido estaban dotadas de un movimiento en zig-zag (movimiento browniano). Esto era debido a la agitación molecular del medio, es decir, al movimiento desordenado de las moléculas del líquido, que empujaban continuamente y en todas direcciones a las partículas suspendidas.

Luego pudo comprobar también que la energía cinética media de las partículas suspendidas y de las moléculas del líquido eran iguales, y como ocurre en los gases y en los sólidos, depende de la temperatura. Estos hechos que vienen a comprobar las hipótesis de la teoría cinética en el caso de los líquidos, llevan a la conclusión de que las moléculas de un soluto disueltas en un determinado disolvente (lo mismo que las partículas suspendidas en los experimentos de Perrin) se comportan como las moléculas de un gas ideal, que se mueven libremente en el seno de la disolución, y presentan por tanto un fenómeno, que es la presión osmótica, análogo a la presión de un gas.

La presión osmótica debida a las moléculas disueltas, actúa desde el interior sobre la superficie del líquido y es neutralizada por la enorme presión interna del mismo, por lo que no se puede poner de manifiesto sobre la superficie libre de la disolución. Para que sea perceptible es necesario colocar en el seno del disolvente una superficie (membrana semipermeable) que limite el cuerpo disuelto de modo que haya continuidad en el medio.

El hecho de la constancia de la energía cinética de las moléculas lleva consigo que la presión osmótica sea independiente de la masa, tamaño o cualquier otra circunstancia de las moléculas disueltas.

Todo lo anterior justifica las leyes descubiertas para la presión osmótica, pues en realidad vienen a decir que la presión osmótica obedece a las leyes de Mariotte y de Gay Lussac. Evidentemente, obedece igualmente a la ecuación de estado de los gases perfectos, pudiendo resumirse todo lo expuesto en una sola ley conocida con el nombre de *ley de Vant't Hoff* y que puede enunciarse diciendo: La presión osmótica ejercida por un cuerpo disuelto es la misma que ejercería en estado de vapor, ocupando el vo-

lumen que ocupa la disolución y a la misma temperatura, independiente de la naturaleza del disolvente y cualquiera que sea el soluto.

Si m gr. de soluto cuyo peso molecular es P_m, se disuelven ocupando la disolución el volumen V, siendo su temperatura absoluta T, se cumple, de acuerdo con todo lo anterior, que:

$$\pi \cdot V = \frac{m}{P_m} \cdot RT$$

siendo π la presión osmótica de la disolución. Como $\frac{m}{P_m}$ representa el número de moles que contiene la disolución, el cociente de este valor por el volumen de la misma expresa su concentración en moles por litro, y entonces puede ponerse:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

DISOLUCIONES DE UN GAS EN UN LIQUIDO.—Los gases se disuelven en general en los líquidos en proporción que depende de la naturaleza de ambos. Dejando aparte los casos en que existe una acción química entre las moléculas de uno y otro (caso del amoníaco y el agua) las disoluciones de gases ideales poco solubles en un líquido (oxígeno o nitrógeno en agua) obedecen a la *ley de Henry* que dice:

A una temperatura dada, la masa de un gas disuelto en una cantidad determinada de líquido es proporcional a la presión que el gas ejerce sobre la superficie del mismo.

Cuando se trata de una mezcla de gases, cada uno se disuelve en proporción a su presión parcial. Por esto, cuando se disuelve aire en agua, lo hace en mayor proporción el O_2 que el N_2.

Esto explica el procedimiento seguido para fabricar el agua carbónica (de todos modos esta disolución no obedece la ley de Henry porque en realidad hay una acción química entre las moléculas de CO_2 y las de agua), introduciendo a presión gas carbónico en el recipiente cerrado donde se encuentra el agua. También explica que, cuando se destapa una gaseosa, al disminuir la presión del gas que estaba aprisionado sobre la superficie del líquido, se desprenda rápidamente el gas carbónico en forma de burbujas.

Cuando se eleva la temperatura de una disolución de un gas en un líquido, se observa en general que el gas se desprende. Esto se debe a que los gases son menos solubles (en los líquidos) en caliente que en frío, cosa que se explica fácilmente recordando que al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, lo que facilita el que las moléculas gaseosas se desprendan y escapen. A esto se debe que cuando se pone a calentar agua, mucho antes de que empiece a hervir se nota el desprendimiento de unas burbujas que aparecen pegadas al fondo de la vasija, crecen poco a poco y se desprenden silenciosamente. Estas burbujas

son de aire, que se encontraba disuelto y que se desprende por ser menos soluble en caliente que en frío.

DISOLUCIONES DE UN LIQUIDO EN OTRO.—Cuando se mezclan dos líquidos a una temperatura dada, pueden ocurrir de un modo general tres casos. Unas veces los líquidos se mezclan y disuelven en todas proporciones formando un conjunto homogéneo, como ocurre en el caso del alcohol y el agua. Entonces cualquiera de los dos componentes puede considerarse como soluto o como disolvente y generalmente se toma como soluto el que se encuentra en menor proporción.

Otras veces los líquidos son totalmente insolubles uno en otro, y una vez en reposo quedan separados según su densidad. Es el caso del aceite y el agua.

Finalmente algunas veces los dos líquidos sólo pueden mezclarse en determinadas proporciones, que dependen de la temperatura a que se opere. Así, por ejemplo, mientras el fenol y el agua pueden mezclarse en proporciones cualesquiera por encima de los 68,8° C dando una mezcla homogénea, cuando se opera por debajo de esa temperatura, después de agitar algún tiempo la mezcla se separa en dos capas líquidas: una que consiste en una disolución de agua saturada de fenol y otra que consiste en una disolución de fenol saturada de agua, dependiendo las concentraciones de ambas de la temperatura elegida.

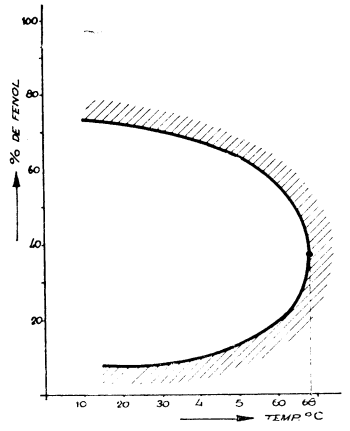


FIGURA 4-6.

Estos hechos se comprenden mejor estudiando la gráfica de la figura 4-6. En la región limitada por la curva existen dos disoluciones distintas, mientras la parte exterior a la curva corresponde a la región de una sola fase líquida. Cuando se prepara una disolución conteniendo un 40 % de fenol a 70° C se obtiene una disolución perfectamente homogénea, pero cuando esta disolución se enfría a 30° C, se separa en dos fases, una que es una disolución de agua en fenol con 8 % de fenol y otra que es una disolución de agua en fenol con un 70 % de fenol. Siempre que se agita fenol con agua a 30° C se obtienen dos disoluciones con las concentraciones que acabamos de dar, aunque la cantidad de una y otra dependerá de las cantidades que hayamos puesto en presencia; y si se eleva la temperatura, ambas disoluciones van cambiando poco a poco hasta que a 68,8° C tienen igual proporción de los componentes y entonces se convierten en una sola fase homogénea.

Hay otros pares de líquidos que presentan un fenómeno semejante, pero donde la heterogeneidad se produce precisamente al subir la temperatura

por encima de cierto valor, es decir, presentan una gráfica semejante a la estudiada pero con la concavidad hacia la derecha, y en algún caso (nicotina-agua) la mezcla se divide en dos fases líquidas al calentar, pero al sobrepasar cierta temperatura vuelve a formarse una sola fase homogénea.

DISOLUCIONES DE GASES EN GASES. LEY DE DALTON.—La disolución gaseosa formada por un gas en otro se obtiene siempre que se reúnen en un mismo recinto dos o más gases. Esta mezcla cumple siempre la ley de los gases a condición de tomar para ella un peso molecular medio, y siempre desde luego que no se produzcan reacciones químicas. Ese peso molecular medio se calcula teniendo en cuenta la composición en volumen de la mezcla. Así, por ejemplo, en el caso del aire, que está formado como sabemos por un volumen de oxígeno y cuatro de nitrógeno, tendría un peso molecular medio dado por:

$$P_m = \frac{(1 \times 32) + (4 \times 28)}{5} = 28'8$$

El que se pueda efectivamente aplicar a las mezclas de gases la ecuación de estado es una confirmación de la *ley de Dalton* que se enuncia diciendo: En una mezcla de gases, cada uno de ellos ejerce una presión parcial que es igual a la que ejercería si se encontrase solo a la misma temperatura y ocupando el volumen total de la mezcla, o dicho de otro modo, que la suma de las presiones parciales de los componentes de una mezcla gaseosa es igual a la presión total de ésta.

ESTADO COLOIDAL. OBTENCION DE DISOLUCIONES COLOIDALES.—Ya se ha dicho que cuando en un sistema disperso el tamaño de las partículas de la fase dispersa es igual o inferior a 10^{-7} cm. recibe el nombre de disolución verdadera, y de ellas nos hemos ocupado ampliamente. Cuando el tamaño de las partículas dispersas está comprendido entre 10^{-5} y 10^{-7} cm. el sistema recibe el nombre de *dispersión coloidal* o *disolución coloidal* y las partículas *micelas*. Este tipo de dispersiones es el que vamos a estudiar a continuación.

Como la única condición necesaria es la que se refiere al tamaño de las partículas dispersas, ambas fases podrán ser sólidas, líquidas o gaseosas, pudiendo citarse ejemplos de todos los casos. De todos modos las disoluciones coloidales de mayor interés son aquellas en que el medio dispersante es líquido y la fase dispersa sólida, llamadas *suspensiones*, y aquellas otras en que ambas fases son líquidas, que reciben el nombre de *emulsiones*. Ejemplo de suspensión es la de arcilla o sulfuros metálicos en agua y de emulsión, la leche.

Las dispersiones coloidales reciben también el nombre de *soles*, llamán-

dose hidrosol, alcohosol, etersol, etc., cuando la fase dispersante es agua, alcohol, éter, etc.

Los procedimientos para la obtención de soles dependen de la naturaleza de las fases. Unas substancias los forman espontáneamente cuando se ponen en contacto con agua, como ocurre con la arcilla, albúmina o los sulfuros metálicos (recién formados). Otras veces se obtienen soles pulverizando finamente el cuerpo en el seno del medio dispersivo (molino coloidal) como ocurre en la obtención de disoluciones coloidales de grafito. Algunas veces se logra la pulverización de metales haciendo saltar el arco eléctrico entre electrodos metálicos en el seno de un líquido frío, como se puede hacer para obtener hidrosoles de oro, plata, platino, etc., y muchas veces también resultan disoluciones coloidales cuando substancias poco solubles se obtienen por medios químicos apareciendo en el seno de la fase dispersante, como ocurre cuando se precipitan hidróxidos de hierro o de aluminio.

PROPIEDADES QUE DEPENDEN DEL TAMAÑO DE LAS MICELAS.—Algunas propiedades de los coloides son función de la magnitud de las partículas dispersas. Utilizando filtros de diferente tamaño de poro, pueden separarse las substancias dispersas molecularmente (disoluciones verdaderas) de las coloidales, y de las dispersiones groseras. El papel de filtro tiene un tamaño de poro que es del orden de 10^{-4} cm., por lo que retiene las partículas groseramente dispersas, pero deja pasar las partículas coloidales y molecularmente dispersas. En la industria se emplean filtros de carbón, de arena, etc., y en los laboratorios, además de los filtros de papel, se emplean de polvo de vidrio aglomerado, amianto, etc.

Los poros de una membrana de pergamino, o de una película de colodión, etc., son de tamaño que permite el paso de las substancias dispersas molecularmente, pero no de las coloidales. Estas membranas reciben el nombre de *ultrafiltros,* y su empleo constituye el procedimiento de *diálisis* empleado por Graham para separar las disoluciones verdaderas de las coloidales (cristaloides y coloides). Si se pone dentro de una bolsa de pergamino una disolución de sal y otra de albúmina y la bolsa se coloca dentro de una vasija con agua pura, la sal se diluye en el agua exterior y va saliendo poco a poco, mientras que la albúmina es retenida por el pergamino. Si se va sustituyendo el agua salada exterior por nuevas porciones de agua pura, puede llegarse a separar totalmente la sal de la albúmina.

Consecuencia también del tamaño relativamente grande de las partículas coloidales es su pequeña velocidad de difusión.

EFECTO TYNDALL. MOVIMIENTOS BROWNIANOS.—El tamaño de las partículas coloidales permite hacerlas visibles gracias al efecto de Tyndall, en el que se basa el ultramicroscopio. Cuando se mira una disolución verdadera o un líquido unitario a través de un microscopio, con

iluminación lateral, se observa el campo completamente obscuro y se dice que aquel medio es *ópticamente vacío*. Pero si se trata de un líquido con partículas coloidales en suspensión, éstas reflejan y difractan los rayos luminosos, que penetran en el tubo del microscopio y permiten ver brillando sobre un fondo obscuro las partículas coloidales. Este se conoce con el nombre de *efecto Tyndall*.

Este método ha permitido también observar el movimiento de las partículas coloidales, llamado movimiento browniano, debido a los continuos choques de las moléculas del medio dispersivo, consistente en un movimiento vibratorio y de traslación en zig-zag. El estudio del movimiento browniano permitió calcular la energía cinética de las partículas, y hace prever la existencia de una presión osmótica por parte de los coloides, aunque debido al pequeño número de partículas por mol de substancia dispersa, se comprende que ha de ser apenas perceptible.

PROPIEDADES ELECTRICAS DE LAS MICELAS. GELIFICACION Y PEPTIZACION DE COLOIDES.—Las partículas coloidales poseen cargas eléctricas positivas o negativas, según los casos, dividiéndose por esta razón los coloides en positivos y negativos. Estas cargas proceden unas veces de la disociación iónica de algunas de sus moléculas y otras veces se debe a la adsorción por parte de las micelas de iones del medio en que se encuentran.

En cualquier caso, las cargas eléctricas de las partículas coloidales son causa de su estabilidad debido a la repulsión que se origina entre ellas. Cuando las cargas de las micelas se debilitan o desaparecen, se reúnen y precipita el coloide que recibe en tal caso el nombre de *gel*. La precipitación de un coloide o gelificación puede conseguirse de varias maneras, como, por ejemplo, añadiendo un sol con carga eléctrica contraria o un electrolito adecuado.

Algunos coloides no pueden recuperar su estado de sol una vez gelificados y reciben el nombre de coloides irreversibles; los que sí pueden volver al estado de sol se llaman reversibles. El paso de un gel al estado de sol recibe el nombre de *peptización*.

A veces un coloide irreversible puede hacerse reversible cuando se le agrega un poco de otro coloide reversible, pues las partículas del primero quedan envueltas por otras del segundo y sólo se manifiestan las propiedades de éste, que recibe el nombre de *coloide protector*. Se suele emplear como coloide protector el de gelatina, albúmina, caseína, etc.

CAPITULO 5

Estructura del átomo (I)

LA ELECTRICIDAD COMO COMPONENTE DE LA MATERIA. CARGA ELEMENTAL.—Desde muy antiguo se sabe que la electricidad entra a formar parte de la materia. De ello no se puede dudar, puesto que todos los procedimientos conocidos para producir electricidad no hacen mas que obtenerla de la materia, unas veces frotando unos cuerpos con otros, otras mediante acciones químicas y otras moviendo ciertos arrollamientos de hilo conductor en un campo magnético adecuado. Por otra parte el magnetismo y otros muchos fenómenos hacen suponer que dentro de la materia hay corrientes eléctricas locales, campos eléctricos o cargas eléctricas, si bien la materia se presenta eléctricamente neutra cuando se toma en conjunto.

De todos modos quedaba por saber si la electricidad tenía naturaleza continua o discontinua, aunque los fenómenos electrolíticos hacían ya suponer con muchos visos de certeza la segunda hipótesis.

Las experiencias de Millikan (1912) resolvieron definitivamente la cuestión. Efectivamente, cuando un cuerpo se mueve bajo la acción de una fuerza constante en el seno de un medio resistente, lo hace primeramente con velocidad creciente, pero pronto la resistencia del medio (que crece con la velocidad) llega a igualar a la fuerza constante que actúa sobre él, y a partir de este instante su movimiento es uniforme. Esto sucede cuando una pequeña esfera cae en el aire sometida a la fuerza de gravedad. Millikan midió primeramente la velocidad de caída en el aire de gotitas microscópicas de aceite, y después, electrizándolas mediante luz ultravioleta, volvió a medir la velocidad de caída bajo la acción de la gravedad y de un campo eléctrico superpuesto, creado por dos placas metálicas cargadas con electricidades opuestas. Lo importante es que la velocidad de las gotitas, que era desde luego constante, saltaba bruscamente, de manera discontinua, de un valor a otro distinto, lo que indicaba que las cargas eléctricas que encerraba cada gotita también cambiaban por saltos. Estas cargas eléctricas resultaron ser múltiplos de un valor mínimo, o carga elemental de electricidad, cuyo valor es $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ culombios. La masa de esta carga eléc-

trica elemental, a la que se llamó *electrón,* no se determinó hasta más adelante, cuando se pudo observar la electricidad separada de la materia, es decir, después del descubrimiento de los rayos catódicos, de los que nos ocuparemos enseguida.

DESCARGA ELECTRICA EN GASES. IONES.—Los gases no son aislantes perfectos, como lo prueba el hecho de que un electroscopio se descarga lentamente, sobre todo en el aire húmedo o cuando en sus proximidades se encuentra una fuente de luz ultravioleta. Esto se explica suponiendo que la conductibilidad de los gases es un fenómeno de transporte semejante a la electrólisis, debido a la existencia de iones positivos y negativos, producidos por la acción de algún agente ionizante como la luz ultravioleta. Hay agentes ionizantes muy diversos, como las llamas, substancias radiactivas, rayos X, etc.

Cuando dos placas metálicas sometidas a una creciente diferencia de potencial están situadas en el aire, dentro de una cámara donde llega la luz ultravioleta (cámara de ionización) y se mide la intensidad de la corriente eléctrica establecida entre ellas, se observa que para pequeñas diferencias

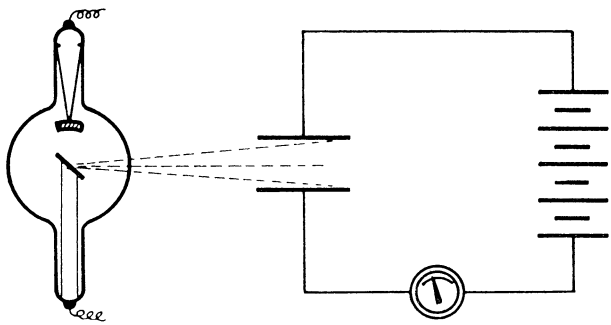


FIGURA 5-1.

de potencial se cumple la ley de Ohm, es decir, que la intensidad aumenta proporcionalmente a la tensión entre las placas (fig. 5-1). Luego la intensidad crece cada vez más despacio, hasta llegar un momento en que se mantiene constante a pesar de aumentar el voltaje. Finalmente la intensidad empieza a crecer, ahora rápidamente, alcanzándose valores elevadísimos, al mismo tiempo que se producen fenómenos luminosos: es la chispa eléctrica o descarga disruptiva. Todos estos fenómenos quedan reflejados en la gráfica de la fig. 5-2 que se obtiene llevando las intensidades en ordenadas y las diferencias de potencial entre las placas en abscisas.

La explicación de todo lo anterior es sencilla: El agente ionizante pro-

duce cierto número de iones (que no son más que partículas cargadas con electricidad positiva o negativa), los cuales son atraídos por las placas metálicas electrizadas sobre las que se descargan cerrando el circuito. En un principio no todos los iones formados llegan a ser capturados por las placas, puesto que algunos, antes de llegar, desaparecen por sus choques entre sí; pero a medida que se aumenta la diferencia de potencial y los iones son atraídos con velocidades cada vez mayores, aumenta proporcionalmente el número de ellos que son capturados, y por tanto la intensidad de la corriente. Cuando ya todos los iones se descargan sobre las placas a medida

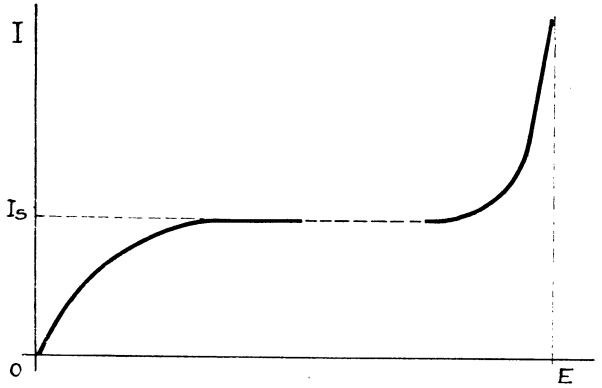


FIGURA 5-2.

que se forman se alcanza una intensidad que no puede aumentar, que corresponde a lo que se llama *corriente de saturación.* Finalmente llega un momento en que las velocidades de los iones son tan grandes, que en sus choques con otras moléculas que encuentran en su camino, forman nuevos iones (ionización por choque) y entonces la intensidad de la corriente crece rápidamente, llegándose a producir la descarga disruptiva.

RAYOS CATODICOS Y RAYOS CANALES. EL ELECTRON Y EL PROTON.—Si los electrodos entre los que se ha de producir la descarga eléctrica se sitúan en el interior de un tubo de vidrio en el que se puede hacer un vacío creciente, al llegar el gas a una presión inferior a un milímetro de mercurio se produce un régimen de descarga permanente, siempre que la diferencia de potencial sea suficientemente elevada (1.000 volt. por cm. de separación) y todo el tubo aparece como si estuviese lleno de un gas luminoso. Luego, cuando la presión es de 0,1 a 0,01 mm., esa luminosidad se estratifica y se va retirando hacia los electrodos, apareciendo zonas obscuras cada vez más anchas hasta que para una presión del gas próxima a 0,001 mm. de mercurio desaparece la luminosidad del gas, mientras el tubo,

en la parte situada frente al electrodo negativo o cátodo, adquiere una fluorescencia, cuyo color depende de la naturaleza del vidrio. Esta luminosidad del vidrio se pudo comprobar que es debida a una radiación procedente del cátodo a la que se dio el nombre de *rayos catódicos*. Los rayos catódicos se propagan en línea recta, como lo prueba el hecho de que los cuerpos metálicos interpuestos en su camino proyectan su sombra sobre el vidrio fluorescente (fig. 5-3), y están formados por partículas materiales dotadas de elevada velocidad y, consiguientemente, de energía cinética *, lo que se prueba interponiendo en su camino una ligera rueda de paletas de mica, que se pone a girar impulsada por los choques de los corpúsculos.

Si se interpone en la marcha de los rayos catódicos un diafragma que limite un haz muy estrecho de los mismos, se puede precisar el camino que siguen por la mancha luminosa que excitan en una pantalla fluorescente situada a continuación. Sometiendo este haz de rayos catódicos a la acción de campos eléctricos mostraron una desviación que probó que se trataba de partículas materiales cargadas con electricidad negativa, y midiendo las desviaciones producidas bajo la acción combinada de campos eléctricos y magnéticos, pudo determinarse la carga y la masa de las partículas. La carga resultó ser la elemental de electricidad y la masa tenía un valor sumamente pequeño: 1/1840 de la masa del átomo de H. Por tanto, se trataba de electrones libres. En cuanto a la velocidad, llegaba a ser próxima a la de la luz.

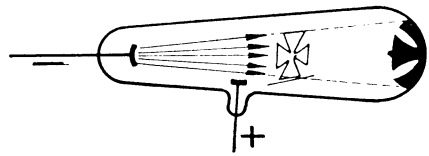


FIGURA 5-3.

Por otra parte, practicando pequeños orificios o canales en la placa que forma el cátodo, se observaron detrás de éste unas líneas ligeramente luminosas, formadas por lo que se llamaron rayos canales (Goldstein). Estudiados éstos por procedimientos semejantes a los seguidos para los electrones, resultaron estar formados por partículas del gas residual del tubo de descarga cargadas positivamente, por lo que también se llaman *rayos positivos*.

La masa de los iones positivos que constituyen los rayos canales depende del gas que contiene el tubo. Su velocidad es mucho menor que la de los rayos catódicos (del orden de 1/100 de la luz), habida cuenta de su masa mucho mayor; su carga eléctrica positiva es siempre múltiplo de la carga elemental de electricidad.

---

* Las energías muy pequeñas, como las de las partículas que constituyen los rayos catódicos y canales, se miden en una unidad llamada *electrón voltio*. Esta energía es la que posee un electrón acelerado por un campo eléctrico de un voltio. Su valor en julios es:

$$1 \text{ eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ Coul.} \times 1 \text{ volt.} = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ joules}$$

Si el gas residual del tubo de descarga es el hidrógeno, los iones positivos son átomos de hidrógeno cargados con una carga elemental de electricidad positiva, los cuales recibieron el nombre de *protones*. Durante mucho tiempo se creyó que la electricidad positiva sólo se podía encontrar unida a la materia y que el protón constituía la partícula material más pequeña dotada de electricidad positiva que podía existir.

Las características del protón y del electrón pueden resumirse del modo siguiente:

	Símbolo	Masa	Carga
electrón ...	e_{-1}^{0} ; e^-	0,0005486	$-1{,}602 \cdot 10^{-19}$ culombios
protón	p_1^1 ; p	1,00757	$+1{,}602 \cdot 10^{-19}$ culombios

RAYOS X. SUS PROPIEDADES.—Los rayos X, que tanto contribuyeron también al esclarecimiento de la estructura de la materia, fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen, siendo la tercera de las radiaciones descubiertas en los tubos de descarga.

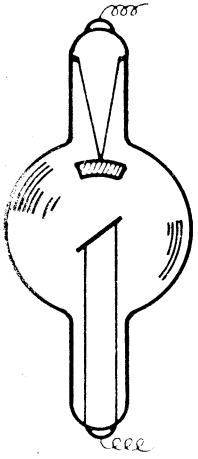


FIGURA 5-4.

Estos rayos partían de la región del tubo de descarga situado frente al cátodo (la parte del tubo que se tornaba fluorescente al llegar la presión a sólo 0,001 mm. de mercurio y desaparecer la luminosidad del gas residual), pero pronto se mejoró su producción situando en el interior del tubo, en el camino de los rayos catódicos, una lámina de tungsteno, llamada anticátodo, unida exteriormente al ánodo (fig. 5-4).

El estudio de los rayos X permitió determinar sus propiedades que pueden resumirse diciendo: a) atraviesan los cuerpos opacos, tanto más fácilmente cuanto menor sea el peso atómico de los elementos que los integran; b) impresionan las placas fotográficas, propiedad que junto con la anterior permitió que muy pronto se utilizaran para realizar radiografías; c) excitan la fluorescencia de muchos cuerpos como el sulfuro de cinc, el platinocianuro de bario o el wolframato cálcico, lo que permite la radioscopia, y d) no son desviados por los campos eléctricos ni magnéticos. Esta última propiedad hizo suponer que se trataba de radiaciones de naturaleza electromagnética semejantes a la luz aunque de longitud de onda mucho menor, suposición que se comprobó posteriormente.

Efectivamente, estudiados los rayos X como ya se dijo (cap. 3) por el método ideado por Laue y Bragg, pudo determinarse su longitud de onda, empleando sistemáticamente diversos materiales como anticátodo y aplicando distintas diferencias de potencial al tubo de descarga.

El estudio sistemático de la radiación de Röntgen hizo ver que podía considerarse constituida por dos partes: una, llamada *radiación de enfrenamiento,* formada por radiaciones cuyas longitudes de onda toman todos los valores posibles entre dos límites muy distantes dando lugar a un espectro o banda continua, y otra, llamada *radiación característica,* constituida solamente por algunas longitudes de onda que forman un espectro de rayas, superpuesto al anterior. Esta radiación característica depende de la materia que forma el anticátodo, mientras que la primera depende de la diferencia de potencial aplicada al tubo de descarga.

La radiación de enfrenamiento se debe a la detención brusca que sufren los electrones que forman los rayos catódicos al chocar contra el anticátodo. Los rayos característicos provienen de los átomos del anticátodo que como consecuencia de la colisión de los electrones de los rayos catódicos, sufren un cambio de estructura con absorción de parte de la energía incidente y, cuando recobran su estado primitivo, emiten una radiación cuya energía es igual a la diferencia entre las correspondientes al átomo en ambos estados.

LEY DE MOSELEY.—Los espectros característicos de los distintos elementos químicos fueron estudiados sistemáticamente por el físico inglés Moseley (1913) que los empleaba como anticátodo en un tubo de descarga. El espectro característico de los diferentes elementos contenía siempre las mismas rayas agrupadas en series que se llamaron K, L, M, etc. Las rayas de cada serie cambian de frecuencia y por tanto de posición en el espectro al pasar de un elemento a otro (figura 5-5).

Moseley descubrió una importante ley que lleva su nombre y que puede enunciarse así: La raíz cuadrada de la frecuencia de una misma raya en el espectro característico de rayos X de los elementos químicos, es función lineal del número atómico, es decir, del número de orden de los elementos en el sistema periódico. (Ver capítulo 7.)

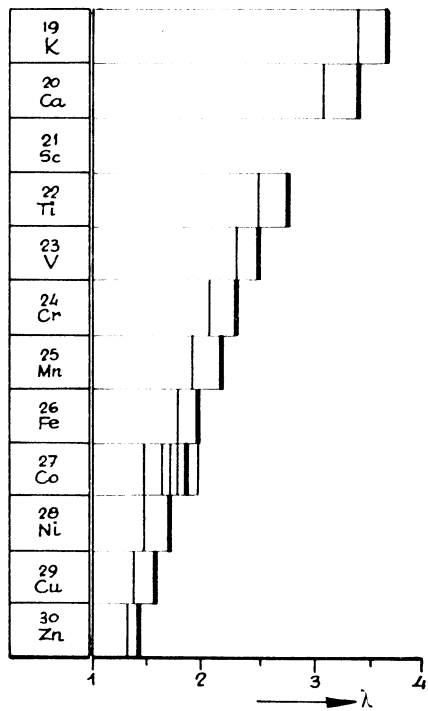


FIGURA 5-5.

Esta ley se expresa por:

$$\sqrt{\nu} = AZ + B$$

donde ν es la frecuencia de la raya estudiada, Z el número atómico del elemento y A y B dos constantes.

De acuerdo con esta ley, tomando en ordenadas la raíz cuadrada de la frecuencia de una misma raya del espectro y como abscisas el número atómico de los distintos elementos ensayados, se obtiene una gráfica que es una línea recta (fig. 5-6)

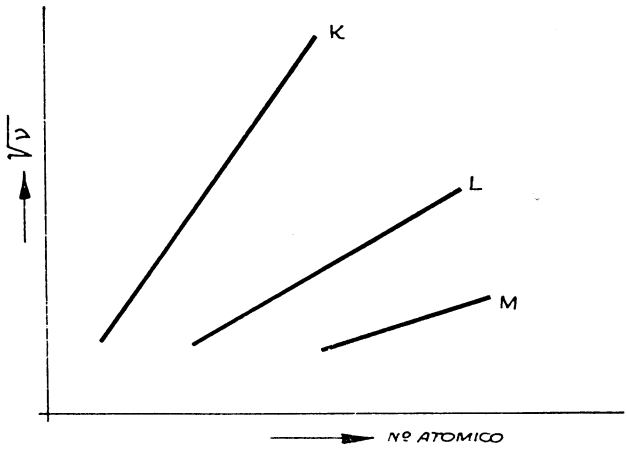


FIGURA 5-6.

La importancia de la ley descubierta por Moseley reside en que se trata de la primera propiedad de los elementos que varía de modo continuo con el número atómico (aproximadamente con el peso atómico) y no periódicamente como muchas otras, según veremos más adelante.

FENOMENOS RADIACTIVOS.—La radiactividad fue descubierta el año 1896 por H. Becquerel, cuando quería averiguar si ciertas substancias que se hacen fluorescentes después de exponerlas a la luz solar, emitían radiaciones semejantes a los rayos X. Sus investigaciones versaron sobre las sales de uranio y descubrió de manera accidental que dichas sales emiten de manera continua e independientemente de cualquier acción que pueda ejercerse sobre ellas (temperaturas altas o bajas, presiones, etc.) unas radiaciones que atraviesan los cuerpos opacos y que impresionan las placas fotográficas. Esta actividad de las sales de uranio se llamó *radiactividad.*

La nueva radiación descubierta se mostró como un agente ionizante (igual que lo es la luz ultravioleta o los rayos X) y la medida de la corriente eléctrica de saturación entre dos placas de un condensador situado en una cámara de ionización, bajo la influencia de una determinada cantidad de substancia radiactiva, sirvió para definir la actividad de ésta.

Dos años más tarde, los esposos Curie encontraron igual propiedad en el torio y demostraron que la radiación era característica del elemento independientemente de su estado de combinación, o lo que es lo mismo, que era una propiedad del átomo. Después, los mismos investigadores, tratando una pechblenda procedente de St. Joachimsthal, encontraron que poseía una actividad mucho mayor de lo que podía esperarse por su contenido en uranio, y tras laboriosos trabajos lograron aislar primeramente el polonio y luego el radio, cuya actividad era un millón de veces superior al uranio.

Muchos investigadores se dedicaron entonces a buscar entre los elementos conocidos otros que también fuesen radiactivos. Debierne descubrió en la pechblenda también el actinio y en poco tiempo el número de elementos radiactivos conocidos se elevó a una treintena.

RADIACIONES DE LOS CUERPOS RADIACTIVOS. RAYOS α, β Y γ.—Siguiendo el método de investigación empleado para los rayos catódicos, el físico inglés Lord Rutherford sometió un haz de radiaciones a la acción de un campo eléctrico antes de hacerlas caer sobre una placa fotográfica donde dejan señalado el punto de llegada. Encontró que, en general, las radiaciones de los cuerpos radiactivos son de tres clases que llamó rayos α, β y γ. Cuando estas radiaciones formando un haz único pasan entre las armaduras de un condensador (campo eléctrico) los rayos α cambian de dirección acercándose hacia la placa cargada negativamente, los rayos β cambian pero en sentido contrario acercándose hacia la placa positiva del condensador, mientras que los rayos γ siguen sin desviarse en ningún sentido (fig. 5-7).

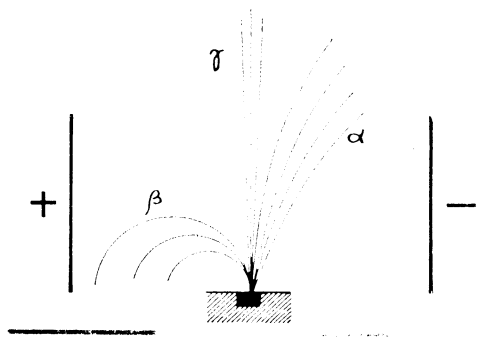


FIGURA 5-7.

Los rayos α y β resultaron ser de naturaleza corpuscular, es decir, que se trataba de partículas materiales despedidas por los cuerpos radiactivos a gran velocidad. Los *rayos* α son átomos de helio doblemente ionizados, es decir, partículas de peso atómico igual a cuatro unidades y dotadas de una carga eléctrica positiva de valor dos veces la carga elemental, despren-

didos con una velocidad hasta de 20.000 km/seg. y por tanto, teniendo en cuenta su masa, con gran energía cinética.

Los *rayos* β están constituidos por electrones libres dotados de enorme velocidad que en algunos casos alcanzan el 99 % de la velocidad de la luz. Son, pues, partículas de masa despreciable y carga eléctrica negativa igual a la carga elemental.

Finalmente los *rayos* γ, que no se desviaban bajo la acción de los campos eléctricos, resultaron ser de naturaleza ondulatoria semejantes a la luz y a los rayos X, pero de longitud de onda mucho más corta y consiguientemente de gran poder de penetración en la materia.

Es muy importante observar que el comprobar que los rayos α están constituidos por átomos de helio ionizados, fue un descubrimiento de capital importancia para la Química y para la Filosofía Natural, pues era la primera vez que de un elemento salía otro elemento diferente. Por otra parte, el descubrimiento de la naturaleza de las radiaciones de los cuerpos radiactivos y el comprobar que las citadas partículas procedían de los átomos de esos elementos, fue un descubrimiento de primera magnitud en el camino para conocer la estructura de los átomos.

DETECCION DE RADIACIONES. CAMARA DE WILSON Y CONTADOR GEIGER.—Las radiaciones α, β y γ se detectan cualitativamente mediante su acción sobre las placas fotográficas o por la fluorescencia que provocan sobre ciertas pantallas como el sulfuro de cinc o el volframato de calcio.

Las partículas α pueden detectarse individualmente debido a su gran energía cinética. Efectivamente, aunque por su gran masa tienen escaso poder penetrante y no llegan a atravesar más allá de unos centímetros de aire, sin embargo, debido a su gran energía cinética, cuando una partícula choca con una pantalla de sulfuro de cinc, produce un destello observable en la oscuridad mediante una lupa, como si se tratase de un pequeño fogonazo en la noche. Este es el fundamento del impulsoscopio o espintariscopio, que permite contar las partículas emitidas por una fuente de rayos α.

Las patículas α no sólo pueden detectarse individualmente a la llegada a la pantalla del impulsoscopio, sino que permiten conocer y fotografiar su trayectoria mediante la *cámara de Wilson.* Efectivamente, cuando una partícula α atraviesa el aire, deja a su paso una estela de iones gaseosos producidos por los choques de aquélla con las moléculas del gas. Si esto sucede en una cámara saturada de vapor de agua, donde por una expansión brusca de la masa gaseosa se produce un enfriamiento súbito y consiguientemente un estado de sobresaturación del vapor acuoso, éste se condensa alrededor de los iones gaseosos formando gotas microscópicas de agua líquida. Si en el momento oportuno se ilumina el campo y se hace una fotografía, se observa en ésta unos trazos bien marcados que no son sino los caminos que

siguieron otras tantas partículas α (fig. 5-8). Esta cámara de Wilson, también llamada cámara de niebla, permite también fotografiar la trayectoria de otras partículas subatómicas y ha proporcionado importantes conocimientos a los físicos.

La ionización que producen los rayos a su paso por los gases, permite medir la intensidad de una radiación mediante una *cámara de ionización* acoplada a un electrómetro. La cámara de ionización consiste en una pequeña caja cilíndrica en cuyo eje se encuentra un electrodo aislado sometido a un potencial distinto al de la pared. Cuando llegan a la cámara radiaciones que producen iones gaseosos éstos tienden a descargarse sobre el electrodo aislado, cuyo potencial varía naturalmente. Las variaciones de este potencial son medidas mediante un electrómetro de panes de aluminio

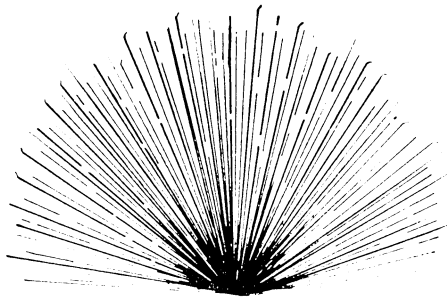


FIGURA 5-8.

Este último método, aunque es muy sensible, no permite detectar individualmente las partículas poco ionizantes como son los rayos β, por lo que se ha modificado convenientemente en el llamado *contador de Geiger*. Este consiste en un tubo metálico en cuyo eje se encuentra un hilo conductor aislado, estableciéndose entre este hilo y el tubo una diferencia de potencial de algunos miles de voltios. Cuando llega a la cámara una partícula que produzca algunos iones, éstos son atraídos fuertemente y acelerados de forma que son capaces por sí mismos de producir, por choques con las moléculas gaseosas que encuentran a su paso, nuevos iones. La acción de descarga de los iones se intensifica así de tal modo que la sola llegada de una partícula determina un impulso de corriente que, convenientemente amplificado, puede determinar una señal en un teléfono o accionar un numerador mecánico.

TRANSMUTACIONES RADIACTIVAS. LEYES DE SODDY Y FAJANS.—Cuando se descubrió la radiactividad sólo quedaban en la tabla periódica siete huecos libres, lo que suponía que solamente siete elementos

químicos quedaban por descubrir. Sin embargo, en poco tiempo se llegaron a conocer unos treinta elementos radiactivos nuevos, creándose el problema de la posible colocación de los mismos en el sistema periódico. Este problema fue resuelto por Soddy y Fajans que descubrieron las llamadas leyes de las transmutaciones radiactivas o de los corrimientos. Según estos investigadores:

a) Cuando un átomo de un elemento radiactivo que emite radiaciones α expulsa una partícula, se convierte en un átomo de otro elemento cuyo peso atómico es inferior en cuatro unidades y su número de orden en el sistema periódico (número atómico) es inferior en dos unidades al primitivo.

b) Cuando un átomo de un elemento radiactivo emite una partícula β se convierte en otro átomo diferente de igual peso atómico que el anterior, pero cuyo lugar en el sistema periódico es un puesto más avanzado.

De este modo, conociendo el peso atómico y la posición de un elemento radiactivo y la clase de partícula que emite, pueden deducirse fácilmente las características del elemento que se produce por tal emisión, tanto en lo que se refiere a su peso atómico como a su posición en el sistema periódico.

Aplicando la ley de los corrimientos, sucede algunas veces que en una misma casilla del sistema periódico deben colocarse más de un elemento, aun teniendo distinto peso atómico, y también sucede a veces que elementos que tienen el mismo peso atómico vienen a ocupar lugares diferentes en la tabla periódica.

Se llaman elementos *isótopos,* aquellos que teniendo diferente peso atómico ocupan el mismo lugar en el sistema periódico. Se llaman elementos *isóbaros,* los que teniendo igual peso atómico se encuentran en distinto lugar del sistema periódico.

Aplicando sistemáticamente la ley de los corrimientos y ordenando los productos de las desintegraciones radiactivas, a partir de los dos elementos radiactivos de mayores pesos atómicos, torio y uranio, resultan tres árboles genealógicos o familias radiactivas, llamadas serie del torio, serie del uranio y serie del actinio, siendo esta última una bifurcación de la del uranio. En ellas se encuentran todos los elementos radiactivos naturales, los cuales van transformándose por sucesivas emisiones de partículas hasta formarse un elemento (plomo), que ya no es radiactivo, en el cual terminan las desintegraciones.

Más adelante podremos comprender el sentido de la ley de los corrimientos y de los fenómenos radiactivos.

CINETICA DE LA DESINTEGRACION RADIACTIVA. PERIODO Y VIDA MEDIA.—Las diferentes desintegraciones se caracterizan no sólo por la clase de radiaciones emitidas, sino también por su velocidad. Esta velocidad o número de átomos desintegrados por segundo, es proporcional

al número de átomos que quedan sin desintegrar en cada momento. Si n es el número de átomos íntegros y dn el número de desintegraciones en un tiempo dt, se tiene:

$$-dn = \lambda \cdot n \cdot dt$$

donde λ es la llamada *constante radiactiva* propia de cada elemento. De esa ecuación se deduce que:

$$-\frac{dn}{n} = \lambda \cdot dt$$

que integrada resulta:

$$ln\ n = \lambda \cdot t + C$$

Para hallar el valor de la constante de integración C se hace $t = 0$ y entonces resulta que $C = -ln\ n_o$ y sustituyendo este valor:

$$ln\ n_o - ln\ n = \lambda\, t \qquad \text{o sea:} \qquad ln\frac{n_o}{n} = \lambda\, t$$

es decir:

$$\frac{n_o}{n} = e^{\lambda t} \qquad \text{o también:} \qquad n = n_o\ e^{-\lambda t}$$

donde n es el número de átomos que hay en un momento dado, n_o el número de átomos iniciales y t el tiempo transcurrido.

La constante radiactiva λ se relaciona con el llamado *período* o *tiempo de semidesintegración* τ, que es el tiempo que tarda en desintegrarse la mitad de la substancia primitiva, de significación mucho más intuitiva.

Para hallar τ se hace $n = \frac{n_o}{2}$ y $t = \tau$, con lo que la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{n_o}{2} = n_o\ e^{-\lambda \tau}$$

de donde:

$$\tau = \frac{ln\ 2}{\lambda} = \frac{0'693}{\lambda}$$

Los valores de τ son muy diferentes de unos elementos a otros. Para el radio vale 1.580 años, es decir, que en ese tiempo una masa de radio se reduce a la mitad.

Se conoce finalmente con el nombre de *vida media* de un elemento radiactivo al valor recíproco de λ, de manera que:

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tau}{ln\ 2} = 1'44\ \tau$$

que significa el tiempo promedio que tarda en desintegrarse un átomo de una muestra radiactiva.

CAPITULO 6

Estructura del átomo (II)

EL ATOMO NUCLEAR DE RUTHERFORD.—El estudio de las propiedades físicas y químicas de los cuerpos había puesto de manifiesto la existencia del átomo, pero éste no parecía ser una partícula simple, sino compleja. En efecto, los rayos catódicos habían demostrado la existencia del electrón y los rayos canales la de cargas eléctricas positivas unidas a la materia. Por otra parte, en la radiactividad se observa la salida de electrones y partículas α de la materia radiactiva, y la estructura de los espectros característicos de los rayos X demuestra también la complejidad del átomo. Sin embargo, todos estos datos no bastaban para imaginar cómo podrían armonizarse los hechos conocidos ni qué estructura tendría que tener un átomo para explicarlos.

Fue Rutherford quien dio la primera imagen del átomo, basándose en sus experiencias sobre el paso de partículas a través de láminas finísimas de oro.

La experiencia consistía en hacer pasar a través de una lámina de oro de 0,0004 cm. de espesor, un haz muy estrecho de partículas α, procedentes del Radio-C, dejándolas luego incidir sobre una pantalla de sulfuro de cinc, sobre la cual se observaban claramente los impactos. La mayor parte de las partículas atravesaban el oro sin sufrir desviación alguna, lo que echaba definitivamente por tierra la idea de los átomos impenetrables ocupando un volumen dado. Algunas partículas eran desviadas ligeramente, hecho atribuido por Rutherford a la acción de campos eléctricos engendrados en el interior de los átomos gracias a las cargas eléctricas que poseen. Finalmente, algunas partículas, muy escasas, sufrían fuertes desviaciones, que ponían de manifiesto la existencia de otros campos mucho más intensos, pero mucho más difíciles de alcanzar.

De estas experiencias dedujo Rutherford que el átomo debía ser semejante a un diminuto sistema solar. Según él, estaba constituido por un núcleo que contenía prácticamente toda su masa, dotado de carga eléctrica positiva y a su alrededor, a distancias relativamente enormes, cierto número de electrones cuyas cargas negativas compensaban las del núcleo. Puesto

que el núcleo positivo ejercería una atracción sobre los electrones negativos, había que suponer que éstos giraban a gran velocidad, de manera que la fuerza centrífuga equilibrase la atracción electrostática.

Midiendo los ángulos de desviación de las partículas α, pudo calcular Rutherford el tamaño del núcleo, que resultaba ser del orden de los 10^{-12} cm., es decir, unas diez mil veces menor que el del átomo. Dedujo también la carga eléctrica de los núcleos atómicos, que era siempre positiva, múltiplo de la carga elemental de electricidad e igual al número de orden del elemento en el sistema periódico, es decir, igual a su número atómico. El número de electrones periféricos es, naturalmente, igual al de cargas positivas del núcleo, puesto que el átomo es neutro en conjunto, y según comprobó el mismo Rutherford era aproximadamente igual a la mitad del peso atómico.

Puesto que como partícula cargada positivamente solamente se conocía el protón y la partícula α, se supuso que los núcleos estaban constituidos por protones, asociados a cierto número de electrones. La asociación de cuatro protones con dos electrones, resultaba particularmente estable y constituía la partícula α.

Un átomo cuyo peso atómico fuese P y cuyo número de orden en el sistema periódico fuese Z, estaba formado, según Rutherford, por un núcleo conteniendo P protones unidos a $P - Z$ electrones, de manera que su carga positiva era de Z cargas elementales (Ze). Luego, alrededor del núcleo giraban Z electrones.

La atracción entre un electrón e y el núcleo de carga Ze era, según la ley de Coulomb, $\frac{Ze \cdot e}{r^2}$, donde r es el radio de giro, y esta atracción compensa la fuerza centrífuga del electrón giratorio que vale $\frac{mv^2}{r}$, siendo m su masa, es decir que, en definitiva, se cumple:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

De acuerdo con el modelo atómico de Rutherford, el átomo de hidrógeno tenía un núcleo formado por un protón y un solo electrón a su alrededor. El helio tenía un núcleo formado por cuatro protones y dos electrones, y girando a su alrededor dos electrones. El litio, cuyo peso atómico es 7 y su número atómico es 3, estaba formado por siete protones asociados a cuatro electrones en el núcleo, más otros tres electrones girando alrededor del núcleo. Así los demás átomos de otros elementos.

El inconveniente fundamental del modelo atómico presentado por Rutherford consistía en que de acuerdo con la teoría electromagnética admitida hasta entonces, un electrón que girase como se suponía debía emitir energía en forma de radiación (luz) de manera que la suya propia iría disminuyendo, reduciéndose el radio de giro y cayendo finalmente sobre el núcleo, de modo que esos átomos resultaban inestables. Además, las

radiaciones emitidas tendrían frecuencias variables, de acuerdo con lo que se sabía entonces, mientras la experiencia había demostrado que los átomos de los elementos sólo emitían radiaciones cuando eran previamente excitados (por ejemplo: gases incandescentes) y entonces emitían solamente ciertas frecuencias bien determinadas. Estas objeciones fueron resueltas brillantemente por otro físico eminente: N. Bohr, de cuyo modelo atómico nos ocuparemos en breve.

TEORIA DE LOS CUANTOS DE M. PLANCK.—Cuando una esfera hueca se calienta suficientemente, y en su pared se practica un orificio, su interior aparece incandescente. Ese orificio, que emite energía radiante, constituye lo que en Física se denomina cuerpo negro.

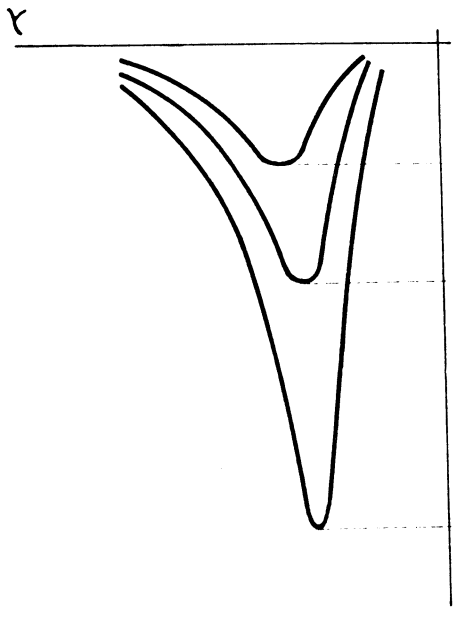


FIGURA 6-1.

Si se analiza la energía emitida por el cuerpo negro, se comprueba que está constituida por toda una serie de radiaciones simples, cada una de las cuales posee una frecuencia propia y una intensidad propia, y si representamos gráficamente la intensidad de cada radiación en función de su longitud de onda, se obtiene una curva acampanada que presenta un máximo para una radiación de frecuencia intermedia, disminuyendo tanto para frecuencias mayores como para frecuencias más pequeñas (fig. 6-1).

Cuando la temperatura del cuerpo radiante aumenta, la energía total (que viene representada por la superficie total cubierta por la curva), varía proporcionalmente a la cuarta potencia de la temperatura absoluta, que es lo que se conoce por *ley de Stefan*, que se expresa por:

$$W = \sigma \, T^4$$

donde σ es una constante. Al mismo tiempo, la longitud de onda correspondiente a la radiación de máxima intensidad (λ_m) disminuye, de modo que su producto por la temperatura absoluta T permanece constante, es decir:

$$\lambda_m \cdot T = \text{Cte.}$$

que se conoce como *ley de Wien.* El sentido de estas leyes se comprende fácilmente examinando la figura 6-1.

La teoría electromagnética suponía que la radiación emitida lo era por ciertos osciladores que no eran sino los electrones contenidos en la materia.

Pues bien, cuando los físicos quisieron explicar matemáticamente las leyes de Stefan y de Wien encontraron dificultades insuperables, hasta que el físico alemán M. Planck dio una hipótesis totalmente nueva y original, en desacuerdo completo con las ideas de la teoría electromagnética clásica, pero mediante la cual se encontró la explicación buscada.

La *hipótesis de Planck* consiste en suponer que si un oscilador (un electrón) puede emitir una radiación de frecuencia ν, su energía no puede tener valores cualesquiera, sino solamente valores discretos múltiplos de un valor mínimo $h\nu$, donde h es la llamada constante de acción de Planck. La energía emitida, que es siempre igual a la diferencia de la que el oscilador posee antes y después de la emisión, lo es por cantidades también discretas o granos de energía, llamados *fotones,* de valor: $\epsilon = h \cdot \nu$.

Como se ve, esta hipótesis resucitaba de nuevo la teoría corpuscular de la luz de Newton, sustituida un día por la teoría ondulatoria, puesto que admitía de nuevo que la luz estaba formada por granos de energía o fotones cuyo contenido dependía de su frecuencia.

La constante de Planck h tiene las dimensiones de una energía multiplicada por un tiempo, y su valor es: $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg·seg.

Sobre la hipótesis de Planck se ha basado toda una teoría, de enorme importancia, que desde entonces domina la física, y una de cuyas primeras aplicaciones fue el modelo atómico de N. Bohr.

ESPECTROS ATOMICOS. ESPECTRO DEL HIDROGENO: SERIES DE LYMAN, BALMER, PASCHEN, BRACKET y PFUND.—Sabido es que cuando un haz de rayos atraviesa un prisma, se desvían más o menos según su frecuencia y recogidos sobre una pantalla, se obtiene sobre la misma lo que llamamos un espectro luminoso. Esto es lo que sucede cuando un haz de luz blanca atraviesa un prisma dando lugar al espectro solar.

Según sea el cuerpo emisor, el espectro puede tener distinta naturaleza. Un gas incandescente da lugar a un espectro formado por rayas, lo que indica que solamente emite radiaciones de ciertas longitudes de onda, características de cada elemento. Los sólidos incandescentes dan espectros continuos, formados por radiaciones cuyas longitudes de onda cambian de modo insensible. Los líquidos (o los gases muy comprimidos) dan espectros de rayas tan numerosas y juntas que forman bandas, más o menos estrechas. El estudio de la composición de la luz emitida por los cuerpos empezó a tener importancia a mitad del siglo pasado, puesto que permitía caracterizar elementos químicos aún en mínima proporción, y especialmente adquirió importancia en Astrofísica, hasta el punto de que por sí sola llegó a construir una verdadera ciencia: la Espectroscopia.

Numerosos espectroscopistas reunieron gran cantidad de material empírico, pero parecía imposible reducir a un criterio científico la multitud de rayas espectrales.

El primero que empezó a encontrar el camino entre la multitud de rayas espectrales observadas en los diferentes espectros fue el físico suizo Balmer. Este investigador, estudiando el espectro producido por el hidrógeno, encontró una serie de rayas, extendidas desde el color rojo hasta el violeta, cuyas posiciones obedecían a una ley dada por la fórmula:

$$\nu = \nu_o \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

donde ν_o era una constante cuyo valor pudo calcular, de modo que, sustituyéndola por su valor y dando a n los valores 3, 4, 5..., etc., se obtenía la frecuencia de cada una de las rayas del espectro.

Otros investigadores encontraron posteriormente en el mismo espectro del hidrógeno diversas series de rayas, situadas fuera de la zona del espectro visible y por tanto más difíciles de detectar, pero que obedecían a la misma ley empírica de Balmer, sin más que sustituir el número 2 que aparece allí, por los números 1, 3, 4 y 5. En definitiva las series de rayas que componen el espectro del hidrógeno y las fórmulas a que obedecen son:

Serie de Lyman ... ... $\nu = \nu_o \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ con $n = 2, 3, 4, \ldots\ldots$

Serie de Balmer ... ... $\nu = \nu_o \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ con $n = 3, 4, 5, \ldots\ldots$

Serie de Paschen ... ... $\nu = \nu_o \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ con $n = 4, 5, 6, \ldots\ldots$

Serie de Bracket ... ... $\nu = \nu_o \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ con $n = 5, 6, 7, \ldots\ldots$

Serie de Pfund ... ... $\nu = \nu_o \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ con $n = 6, 7, \ldots\ldots$

EL MODELO ATOMICO DE BOHR. LAS TRES HIPOTESIS DE BOHR.—Para resolver las dificultades que presentaba el modelo atómico de Rutherford, el físico danés N. Bohr tuvo la genial idea de aplicar a dicho modelo las ideas cuantistas de Planck, sometiéndolo a las tres hipótesis o restricciones siguientes:

En primer lugar, observando que el producto de la longitud de la órbita del electrón por la cantidad de movimiento del mismo tenía las dimensiones de una acción (energía × tiempo), cuyo valor mínimo según Planck

es *h*, postuló Bohr que no todas las órbitas son posibles, sino solamente aquellas para las cuales se cumple que:

$$2 \cdot \pi \cdot r \times mv = n \cdot h \quad [1]$$

donde *r* es el radio de la órbita, *m* la masa del electrón, *v* su velocidad y *h* la constante de Planck y *n* un número entero que luego se llamó *número cuántico principal.*

De aquí se deduce que:

$$mv \cdot r = n \frac{h}{2\pi} \quad [2]$$

y como también se cumple que la atracción entre el núcleo y el electrón está compensada por la fuerza centrífuga de éste, es decir, que:

$$\frac{Z \cdot e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad [3]$$

sustituyendo en [3] el valor de *v* sacado de [1] queda:

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \, m \cdot Ze^2}$$

es decir, que los únicos valores posibles para los radios de las órbitas crecen como el cuadrado de los números enteros.

Para el hidrógeno, por ejemplo, donde $Z = 1$ y $n = 1$ resulta: $r = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm., cuyo valor está dentro de lo que era de esperar.

Ahora puede calcularse también la energía del electrón en su órbita, que será en parte cinética $W_c = \frac{mv^2}{2}$ y en parte potencial: $W_p = \frac{Ze^2}{r}$ y en total será:

$$W = W_c + W_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}$$

donde sustituyendo el radio por su valor hallado anteriormente, resulta:

$$W = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot Z^2 \cdot e^4}{n^2 h^2}$$

La segunda hipótesis de Bohr consiste en suponer que las órbitas electrónicas cuyos radios hemos calculado, son estacionarias, es decir, que en ellas se mueve el electrón sin emitir radiación, conservando por tanto toda la energía que posee. De ellas la más estable es la de menor radio y las

demás corresponden a casos en que el átomo está "excitado" por haber absorbido energía.

Finalmente, la tercera hipótesis supone que únicamente cuando el electrón salta de una órbita más exterior a otra más interior y más estable emite energía y la absorbe en caso contrario. La energía puesta en juego es igual a la diferencia entre las que posee el electrón en ambas órbitas que es emitida o absorbida bajo la forma de cuantos de radiación de valor $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación, de modo que:

$$h\nu = W_n - W_p$$

En consecuencia, la frecuencia de la radiación emitida por un electrón al saltar de una órbita a otra más interior es:

$$\nu = \frac{W_m - W_p}{h} = \frac{2\pi^2 \cdot m Z^2 e^4}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

y en el caso del hidrógeno en que $Z = 1$, se tiene:

$$\nu = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

donde R es una constante cuyo valor se puede calcular fácilmente sustituyendo las letras por sus valores. Las frecuencias de las radiaciones que puede emitir el hidrógeno según esta hipótesis, se pueden calcular entonces sin más que sustituir n_1 y n_2 por la serie de los números naturales: Haciendo $n_1 = 1$ y $n_2 = 2, 3, 4...$, resulta una serie de rayas (frecuencias) cuyos valores se diferencian cada vez menos, haciendo $n_1 = 2$ y $n_2 = 3, 4, 5, 6...$ se obtiene otra serie de rayas también cada vez más próximas, etc., obteniéndose una serie de frecuencias para cada valor en n_1.

El éxito del modelo atómico de Bohr resulta, pues, evidente. La fórmula encontrada ahora para las frecuencias de las rayas del espectro del hidrógeno es enteramente análoga a la encontrada empíricamente por Balmer; la constante R coincide perfectamente con ν_0 y las rayas calculadas por la fórmula de Bohr, coinciden completamente con las halladas experimentalmente. Todo hacía suponer que los físicos se encontraban en el verdadero camino.

Es importante hacer notar que de acuerdo con lo expuesto hasta ahora, resulta que la energía de un átomo no puede crecer de un modo continuo sino escalonadamente o a saltos, y, como confirma la experiencia, aquellos niveles, aquellos números característicos cuya diferencia da las frecuencias emitidas, son verdaderamente niveles de energía.

PERFECCIONAMIENTOS DE LA TEORIA DE BOHR POR SOMMERFELD.—Los magníficos resultados obtenidos por Bohr al aplicar su teoría al átomo de hidrógeno, impulsó a otros investigadores a seguir el mismo camino para explicar otros espectros atómicos menos sencillos.

a) EFECTOS DE ARRASTRE DEL NÚCLEO.—Al estudiar el espectro del helio ionizado (He^+) cuyo núcleo es cuatro veces mayor que el del hidrógeno y que contiene también un solo electrón cortical, se encontró que la constante R debía ser algo diferente que lo previsto. Sommerfeld supuso que en lugar de estar el núcleo en reposo y girar el electrón a su alrededor, lo que realmente sucedía era que ambos giraban alrededor del centro de gravedad del sistema material formado por ellos, y dedujo que la constante R venía dada por:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 \left(1 + \frac{m}{M}\right)}$$

que coincide con el valor dado por Bohr, cuando la masa del núcleo M es infinitamente grande comparada con la del electrón m.

b) ORBITAS ELÍPTICAS.—Por otra parte en la observación del espectro del hidrógeno con espectroscopios de gran poder separador se había observado que las rayas no eran sencillas, sino que cada una estaba formada por una pareja o doblete. Esto llevó a Sommerfeld a pensar que el número de órbitas electrónicas, es decir, el número de niveles energéticos de los electrones en el átomo, debía ser superior a lo previsto por Bohr. Realmente el caso de las órbitas circulares tenía que ser un caso particular, puesto que en general las órbitas deberían ser elípticas, como sucede en el caso de los planetas, debido a que la ley de Coulomb que rige las atracciones eléctricas es semejante a la ley de la gravitación universal que rige la atracción de los Astros. Entonces, considerando que la velocidad del electrón tenía dos componentes, la velocidad radial y la velocidad tangencial, generalizó la condición de Bohr (cantidad de movimiento × camino recorrido = múltiplo de *h*), estableciendo dos condiciones nuevas que llevaban consigo la introducción de dos números cuánticos. Resultaba que cada órbita estacionaria de Bohr se subdividía en otras, para determinar las cuales era necesario considerar el número cuántico radial n_1 y el *número cuántico azimutal* n_2, cuya suma vale el número cuántico principal, es decir, que:

$$n = n_1 + n_2$$

El número cuántico ~~principal~~ radial determina el tamaño del eje mayor de la elipse y el número cuántico azimutal la excentricidad de la misma, que es tanto mayor cuanto menor es n_2. Si por ejemplo, el cuanto principal vale $n = 4$, el cuanto radial puede valer: $n_1 = 0, 1, 2, 3$ y correlativamente el

número cuántico azimutal valdrá: $n_2 = 4, 3, 2, 1$. Cuando $n_2 = 4$, $n_1 = 0$ y la órbita es circular.

Es de notar que el valor $n_2 = 0$ no es posible porque la elipse se convertiría entonces en una recta que atravesaría el núcleo (fig. 6-2).

c) CORRECCIÓN RELATIVISTA.—La subdivisión de las órbitas conseguida tan ingeniosamente por Sommerfeld no dio de momento el resultado deseado, puesto que la teoría daba para la energía del electrón una expresión en que sólo interviene el número cuántico principal. Fue nuevamente Sommerfeld el que encontró solución: De la misma manera que la Tierra al girar alrededor del Sol aumenta de velocidad cuando se acerca a él y dismi-

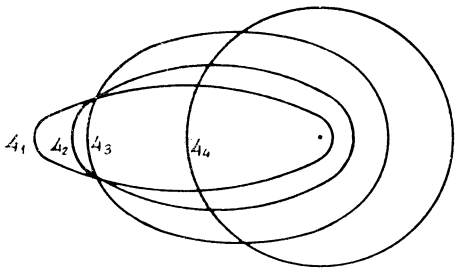


FIGURA 6-2.

nuye al alejarse, también la velocidad del electrón en su órbita tiene que ser variable y siendo además tan grande, su masa no permanecerá constante, sino variable de acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein. El cálculo demostró que el electrón no recorre ya una elipse sino una curva compleja que puede imaginarse suponiendo que al mismo tiempo que recorre una elipse, su eje mayor gira lentamente alrededor del foco. Así resulta que la fórmula que da la energía del electrón contiene no sólo el cuanto principal, sino también la razón n_1/n_2, lo cual lleva consigo que las distintas órbitas de diferentes números cuánticos radial y azimutal, representan diferentes niveles energéticos. Así se explicó al fin la llamada estructura fina del espectro del hidrógeno.

LOS CUATRO NUMEROS CUANTICOS. PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI.—La teoría de Bohr-Sommerfeld no permitió seguir adelante, sino que fracasó cuando se intentó aplicar a otros espectros más complicados. Sin embargo, había conseguido importantes éxitos y sobre todo había tenido la virtud de introducir los números cuánticos para determinar la energía de los electrones en los átomos. Mientras los físicos se dedicaron a buscar una teoría matemática que, tomando como base la de Bohr, explicase todos los hechos sin tener sus inconvenientes, los espectroscopistas siguieron descifrando espectros atómicos y buscando empíricamente los

números cuánticos que caracterizaban sus frecuencias o rayas, ya que la experiencia demostraba que a cada número cuántico principal debía corresponder mayor número de niveles energéticos.

Primeramente se convino en la necesidad de emplear en lugar del número cuántico azimutal el llamado *número cuántico secundario l,* cuyo valor variaba desde 0 hasta n — 1.

Después al estudiar el llamado efecto de Zeeman, que consiste en la subdivisión de rayas espectrales cuando el foco emisor se encuentra sometido a un campo magnético, se sintió la necesidad de introducir el llamado *número cuántico magnético m,* que resultó ser la proyección cuantizada de *l,* considerado como vector, sobre la dirección del campo magnético aplicado, por lo que *m* puede tener todos los valores comprendidos entre $+ l$ y $- l$, pasando por 0. Los distintos valores de *m* corresponden a las diferentes posiciones del plano de la órbita del electrón en el espacio, en relación con la dirección del campo magnético.

Finalmente, Goudsmit y Uhlenbech introdujeron el concepto de electrón rotatorio, según el cual el electrón gira sobre sí mismo al propio tiempo que alrededor del núcleo y su momento de giro se cuantifica igualmente, introduciéndose así el cuarto número cuántico llamado *spin.* Como se pudo demostrar, el spin sólo puede tener dos valores: $s = \frac{1}{2}$ y $s = -\frac{1}{2}$.

En resumen: La energía de un electrón dentro de un átomo, es decir, los niveles energéticos en los que se puede encontrar, dependen de cuatro números cuánticos cuyos valores son los siguientes:

Cuanto principal	$n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots$
Cuanto secundario	$l = 0, 1, 2, \ldots\ldots (n - 1)$
Cuanto magnético	$m = -l, \ldots\ldots 0, \ldots\ldots + l$
Cuanto de spin	$s = + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Los niveles más profundos son los de $n = 1$, luego los de $n = 2$, $n = 3$, etc., y dentro de estos niveles, los subniveles correspondientes a los distintos valores de *l, m,* y *s,* suponen en general diferencias de energía pequeñas. Por esta razón se forman grupos de niveles para los mismos valores de *n,* que se designan con las letras K, L, M, N, etc., según que *n* valga 1, 2, 3, 4, etc.

Puesto que según se ha dicho los niveles donde los electrones están más ligados y estables, son aquellos en que tienen menor energía, es decir, los más profundos, podría suponerse que cuando un átomo tiene varios electrones, éstos se sitúan todos en la primera órbita K. Sin embargo, esta posibilidad queda excluida después de que Pauli (1925) enunció su famoso *principio de exclusión,* según el cual, en un átomo no pueden existir dos electrones para los cuales sean iguales sus cuatro números cuánticos. Este principio no solamente permite determinar el número de electrones de cada

capa y la posición de todos ellos en un átomo, sino que conociéndose su distribución en los distintos elementos conforme a su posición en el sistema periódico, excluye la posibilidad de que aparezcan en el futuro nuevos números cuánticos que compliquen aun más esta cuestión.

Como aplicación de los posibles valores de los números cuánticos y del principio de exclusión de Pauli, en la tabla siguiente se incidan los valores de los cuatro números cuánticos para cada uno de los diez electrones del átomo de neon.

Electrón	n	l	m	s
1.°	1	0	0	$\frac{1}{2}$
2.°	1	0	0	$-\frac{1}{2}$
3.°	2	0	0	$\frac{1}{2}$
4.°	2	0	0	$-\frac{1}{2}$
5.°	2	1	—1	$\frac{1}{2}$
6.°	2	1	—1	$-\frac{1}{2}$
7.°	2	1	0	$\frac{1}{2}$
8.°	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
9.°	2	1	1	$\frac{1}{2}$
10.°	2	1	1	$-\frac{1}{2}$

EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISENBERG.—En todo lo que hemos dicho hasta aquí, se ha supuesto con Bohr que las órbitas electrónicas son trayectorias perfectamente determinadas, en las cuales se mueve el electrón con una energía perfectamente definida. Esta imagen del electrón como partícula que recorre órbitas precisas y del átomo cuyo núcleo está rodeado de electrones en sus órbitas, ha tenido que ser abandonada en la Física moderna, como consecuencia del llamado *principio de indeterminación* enunciado el año 1925 por el físico alemán Heisenberg.

Efectivamente, ya hemos visto que la magnitud que llamamos acción cuyas dimensiones son las de una energía multiplicada por un tiempo, no puede tener valores inferiores al de la constante h de Planck. Por tanto, si determinamos la energía de un electrón en su órbita en un instante dado, los errores que cometamos en la determinación de la energía y del tiempo (instante) serán tales que su producto no sea inferior al valor de h; es decir,

$$\epsilon_E \times \epsilon_t \geqq h \qquad \text{siendo } h = 6'55 \cdot 10^{-27} \text{ erg/seg.}$$

y cuanto mayor pretendamos que sea la precisión de una medida, mayor será el error que forzosamente cometeremos al hacer la otra. El resultado aunque parezca paradójico, no deja lugar a dudas: En un instante perfec-

tamente determinado (sin error ninguno) no podemos saber en absoluto la energía del electrón (porque podemos cometer un error infinito) y si pretendemos que hemos determinado la energía del electrón perfectamente, entonces no sabemos el instante a que corresponde.

Como la magnitud acción puede también considerarse como producto de otros factores (siempre que sus dimensiones sean las de una energía multiplicada por un tiempo), como lo es el impulso por una distancia, resulta que tampoco se puede determinar a la vez exactamente la posición de una partícula y su energía, que es la forma ordinaria de enunciar el principio de indeterminación o de incertidumbre, como también se llama.

Resulta por tanto evidente que como consecuencia de este principio no se puede dar una descripción de la posición, forma y movimiento de los electrones en el sentido de la Física clásica (*).

LA MECANICA ONDULATORIA. JUSTIFICACION DE LAS ORBITAS ESTACIONARIAS DE BOHR.—Existe una nueva Mecánica, la Mecánica Ondulatoria, iniciada por Louis Debroglie en 1925, y desarrollada luego por Schrödinguer, que nació para explicar con arreglo a una misma hipótesis dos categorías de fenómenos luminosos que parecían irreconciliables. Nos referimos a las interferencias y difracción de la luz por un lado, y al efecto fotoeléctrico y efecto Compton por otro. La idea primaria de esta nueva teoría supone que la luz consiste en la emisión de partículas o granos de energía, llamados fotones, que van acompañados indisolublemente por un fenómeno ondulatorio, cuya frecuencia está ligada a la energía del fotón por la conocida expresión: $\nu = \frac{E}{h}$ de manera que el aspecto corpuscular (efecto fotoeléctrico) y el aspecto ondulatorio (interferencias) no son más que dos aspectos distintos de una misma realidad.

Además, de acuerdo con esta teoría, toda partícula material en movimiento lleva asociada una onda que determina, de cierta manera, la probabilidad que existe de que la partícula se encuentre en un momento dado en un punto u otro. Mientras la partícula se mueve en el espacio abierto, lejos de todo obstáculo, esta teoría coincide perfectamente con la Mecánica clásica, pero cuando la partícula atraviesa un orificio estrecho, por ejemplo, la mecánica ondulatoria llega a resultados diferentes. Este hecho por extraño que parezca, fue confirmado por Davison y Germer, los cuales dirigieron un haz de electrones rápidos a través de un pequeño orificio sobre una placa fotográfica. En lugar de obtener en la misma una mancha circular como preveía la mecánica clásica, obtuvieron una serie de círculos concéntricos más o menos impresionados, es decir, una figura de difracción como esperaba la mecánica ondulatoria. Esto significa que la onda asociada

(*) El principio de incertidumbre no se aplica sólo al caso de los electrones intraatómicos, sino que es de aplicación general.

a los electrones, se difracta al atravesar el orificio, como lo haría una onda luminosa y en los puntos donde se produce refuerzo de la onda, es donde hay más probabilidad de que caigan los electrones, y donde se anula la onda, no hay ninguna probabilidad de que se manifiesten.

Según De Broglie, la relación que liga la longitud de la *onda asociada* con la velocidad y la masa de la partícula es:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

y como de acuerdo con el segundo postulado de Bohr las órbitas electrónicas cumplen la condición:

$$2\pi \cdot r \times mv = nh$$

eliminando *h* entre estas dos últimas ecuaciones resulta:

$$2\pi r = n\lambda$$

lo que significa que la longitud de la órbita recorrida por el electrón no puede tener cualquier valor, como había postulado Bohr, sino sólo aquellos donde dicha longitud es igual a un múltiplo entero de la longitud de la onda asociada al electrón. La onda asociada en la órbita se cierra sobre sí misma dando lugar a una onda estacionaria, cuando el electrón se encuentra en una órbita estable.

EL ELECTRON EN LA MECANICA ONDULATORIA.—De lo que antecede, resulta que al mismo tiempo que el principio de incertidumbre nos obliga a prescindir de una representación del electrón como partícula concreta, girando sobre órbitas bien determinadas, la mecánica ondulatoria nos ofrece una nueva representación del electrón mediante ecuaciones que representan o se refieren a la onda ligada al mismo.

La ecuación más acertada para describir el comportamiento de los electrones intraatómicos es la establecida por Schrödinger, según el cual las probabilidades de las posiciones de un electrón enlazado al núcleo pueden representarse mediante una ecuación análoga a la que sirve para representar el movimiento de un punto de una cuerda vibrante. Esta ecuación llamada *ecuación de ondas de Schrödinger* es muy general, pero puede simplificarse, concretándola a un electrón en determinadas circunstancias, es decir, teniendo en cuenta su carga, su masa, la masa del núcleo, etc., y mediante variaciones adecuadas se llega a ecuaciones que dan la probabilidad de la posición del electrón o la energía del mismo.

El electrón se imagina en mecánica ondulatoria como una nube de carga eléctrica negativa extendida a una región relativamente grande, más

densa en las regiones donde es mayor la probabilidad de que se encuentre realmente y menos densa donde esa probabilidad es menor. Es muy interesante comprobar que esta nube de probabilidad con que se representa al electrón del átomo de hidrógeno se extiende alrededor de la posición del núcleo como centro, y que su mayor densidad, es decir, la mayor probabilidad de encontrar realmente al electrón, se encuentra precisamente a una distancia del centro que coincide con el radio de la órbita según Bohr. Más aún: La ecuación de ondas de Schrödinger permite calcular la energía de un electrón, en función de sus constantes características y de cuatro números (que aparecen como constantes de integración) y que resultan ser los cuatro números cuánticos ya conocidos, cuyos valores posibles son también los que ya dijimos.

Finalmente debemos indicar aquí que los físicos han podido dar a estos números cuánticos una mayor significación mediante la mecánica ondulatoria. En efecto, el número cuántico principal n viene a ser una medida de la región ocupada por el electrón, o lo que es lo mismo, del volumen de la nube electrónica. El número cuántico secundario l determina la forma de la nube (si $l = 0$, esférica; si $1 = 1$, está formada por dos o más lóbulos).

CAPITULO 7

Clasificación periódica de los elementos químicos

LOS PRIMEROS INTENTOS DE CLASIFICACION DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS.—A lo largo del siglo pasado, los químicos dedicaron gran atención a encontrar una clasificación racional de los elementos químicos conocidos entonces, con objeto de agruparlos en orden a sus propiedades químicas y poder hacer un estudio sistemático de ellos.

El primer ensayo de esta clase se debe a Döbereiner que enunció la llamada *ley de las tríadas,* según la cual los elementos químicos se pueden clasificar por sus propiedades químicas en grupos de tres, entre los que la diferencia de los pesos atómicos es aproximadamente la misma. Así, por ejemplo, el cloro, bromo y iodo forman una tríada y lo mismo el calcio estroncio y bario o el azufre, selenio y teluro.

Posteriormente Newlands enunció la *ley de las octavas* al observar que ordenando los elementos químicos por orden creciente de sus pesos atómicos, después de cada siete elementos aparece uno químicamente parecido al primero.

CLASIFICACION DE LOTHAR MEYER Y MENDELEJEF.—Pocos años más tarde (1869) un químico ruso, Mendelejef, y otro alemán, Lothar Meyer, independientemente uno de otro, formularon con mayor rigor la relación entre el peso atómico de los elementos y sus propiedades químicas, estableciendo el sistema de períodos de los elementos o como suele llamarse, el sistema periódico.

Efectivamente: Al ordenar todos los elementos químicos por orden creciente de su peso atómico, se observa que las propiedades químicas y físicas se modifican de una manera completamente regular al pasar de un elemento al siguiente y que después de cierto número de pasos aparece una nueva serie de elementos cuyas propiedades son análogas a las de la serie anterior. Colocando unas series sobre otras, resultaba una tabla en la que los distintos elementos quedaban agrupados según sus propiedades, llegando la intuición de Mendelejef a pronosticar la existencia de algunos ele-

mentos no descubiertos entonces, a los que dejó hueco en la tabla y cuyas propiedades predijo con gran aproximación.

SISTEMA PERIÓDICO REDUCIDO.—Si teniendo a la vista la tabla de pesos atómicos se ordenan los elementos en orden creciente de sus pesos, resulta la siguiente lista:

1H, 2He, 3Li, 4Be, 5B, 6C, 7N, 8O, 9F, 10Ne, 11Na, 12Mg, 13Al, 14Si, 15P, 16S, 17Cl, 18Ar, 19K, 20Ca, 21Se, 22Ti, 23V, 24Cr, 25Mn, 26Fe, 27Co, 28Ni, 29Cu, 30Zn, 31Ga, 32Ge, 33As, 34Se, 35Br, 36Kr, 37Rb, 38Sr, 39Y, 40Zr, 41Nb, 42Mo, 43Tc, 44Ru, 45Rh, 46Pd, 47Ag, 48Cd, 49In, 50Sn, 51Sb, 52Te, 53I, 54X, 55Cs, 56Ba, 57La, 58Ce, 59Pr, 60Nd, 61Pm, 62Sm, 63Eu, 64Gd, 65Tb, 66Dy, 67Ho, 68Er, 69Tm, 70Yb, 71Cp, 72Hf, 73Va, 74W, 75 Re, 76Os, 77Ir, 78Pt, 79Au, 80Hg, 81Tl, 82Pb, 83Bi, 84Po, 85At, 86Rn, 87Fr, 88Ra, 89Ac, 90Th, 91Pa, 92U, 93Np, 94Pu, 95Am, 96Cm, 97Bk, 98Cf, 99E, 100Fm, 101Mv, 102No, 103Lw.

En esta lista los elementos de número 2, 10, 18, 36, 54 y 86, son muy semejantes y constituyen los elementos llamados gases nobles. Entre los dos primeros y entre el segundo y el tercero existen dos series de siete elementos muy semejantes entre sí, por lo que puede escribirse una serie debajo de otra así:

He, Li, Be, B, C, N, O, F,
Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl.

Entre el elemento número 18 y el 36 hay diecisiete elementos, pero de ellos, los dos primeros y los cinco últimos forman una serie análoga a las dos escritas. Lo mismo ocurre con los elementos comprendidos entre el número 36 y el 54 y entre éste y el 86. Los dos elementos que siguen al gas noble y los cinco que anteceden al siguiente forman una serie de elementos semejante a las series escritas, por lo que prescindiendo de los elementos restantes se puede obtener una tabla simplificada llamada sistema periódico acortado, que es como sigue:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H	—	—	—	—	—	—	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 X
6	55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rd
7	87 Fr	88 Ra						

En esta tabla se ha colocado el H sobre la columna de los elementos alcalinos, y se ha prescindido de los elementos ya dichos, llamados *elementos de transición,* de cuya colocación nos ocuparemos más adelante.

El sistema periódico acortado comprende, pues, siete períodos o filas y ocho grupos o columnas, los elementos de las cuales son sumamente semejantes, y reciben los siguientes nombres: I, Alcalinos; II, Alcalinotérreos; III, Térreos; IV, Carbonoideos; V, Nitrogenoideos; VI, Anfígenos; VII, Halógenos y VIII Elementos o Gases nobles.

Se observa fácilmente que el carácter metálico de los elementos crece de derecha a izquierda y de arriba abajo, y el carácter no metálico de izquierda a derecha y de abajo arriba, de modo que el elemento menos metálico es el flúor y el más metálico es el francio.

EL SISTEMA PERIÓDICO COMPLETO.—Para situar los elementos de transición de que hemos prescindido antes, debemos suponer la tabla escrita cortada por la línea horizontal de trazo grueso, separando ambas partes en sentido vertical. En el espacio abierto se van colocando los elementos comprendidos entre el Ca y el Ga, pero como las propiedades de estos elementos no son del todo semejantes a las de los elementos de la columna en que van a quedar situados, se colocan todos un poco desplazados a la izquierda y además, como los tres elementos Fe, Co y Ni forman un grupo muy semejante, se colocan en una casilla para ellos solos, situada entre las columnas de los halógenos y los gases nobles. Cortando luego la tabla por la línea de puntos, se colocan de manera semejante los otros diez elementos comprendidos entre el Sr y el In, situando en casilla especial los tres elementos Ru, Rh y Pd, muy semejantes entre sí, que quedan situados debajo de la tríada Fe, Co y Ni. Al colocar el grupo de los elementos de transición comprendidos entre el Ba y el Tl, aparece la dificultad de que el grupo comprende 24 elementos en lugar de 10, pero se resuelve porque los 14 elementos que siguen al La son tan semejantes entre sí que se pueden poner en una sola casilla especial comprendida entre el La y el Hf. Estos 14 elementos se llaman *lantánidos o tierras raras.* Entonces los otros nueve elementos desde el Hf hasta el Hg se sitúan debajo de los correspondientes elementos de transición del período anterior. El último grupo de los elementos de transición situados después del Ra empiezan en el Ac, detrás del cual vienen otra serie de elementos sumamente semejantes, que deben situarse como los que siguen al La, en una casilla especial y reciben el nombre de *elementos actínidos.* Los elementos lantánidos y actínidos reciben el nombre de *elementos de transición interna.*

El sistema periódico completo queda entonces como sigue:

SISTEMA PERIODICO DE LOS ELEMENTOS

Grupos →	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	0
Períodos	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*		
1 (cortos)	1 · H 1,0080															2 He 4,003
2 (cortos)	3 · Li 6,940		4 · Be 9,013		5 · B 10,82		6 · C 12,011		7 · N 14,008		8 · O 16,00		9 · F 19,00			10 · Ne 20,183
3 (cortos)	11 · Na 22,991		12 · Mg 24,32		13 · Al 26,98		14 · Si 28,09		15 · P 30,975		16 · S 32,066		17 · Cl 35,457			18 · Ar 39,944
4 (largos)	19 · K 39,100		20 · Ca 40,08		21 · Sc 44,96		22 · Ti 47,90		23 · V 50,95		24 · Cr 52,01		25 · Mn 54,94		26 · Fe · 27 · Co · 28 Ni 55,85 · 58,94 · 58,71	
	29 · Cu 63,54		30 · Zn 65,38		31 · Ga 69,72		32 · Ge 72,60		33 · As 74,91		34 · Se 78,96		35 · Br 79,91			36 · Kr 83,80
5 (largos)	37 · Rb 85,48		38 · Sr 87,63		39 · Y 88,92		40 · Zr 91,22		41 · Nb 92,91		42 · Mo 95,95		43 · Tc		44 · Ru · 45 · Rh · 46 Pd 101,1 · 102,91 · 106,4	
	47 · Ag 107,88		48 · Cd 112,41		49 · In 114,82		50 · Sn 118,70		51 · Sb 121,76		52 · Te 127,61		53 · I 126,91			54 · Xe 131,30
6 (largos)	55 · Cs 132,91		56 · Ba 137,36		**57 . La . 58-71** Lantánidos		72 Hf 178,50		73 · Ta 180,95		74 W 183,86		75 · Re 186,22		76 · Os · 77 Ir · 78 Pt 190,2 · 190,2 · 195,09	
	79 · Aμ 197,0		80 · Hg 200,61		81 · Tl 204,39		82 · Pb 207,21		83 Bi 209,—		84 · Po 210,—		85 · At			86 · Rn 222,0
7 (largos)	87 · Fr		88 · Ra 226,05		**89 . Ac . 90-102** Actínidos											

Comprende, pues, el sistema periódico siete períodos: El primero sólo consta de dos elementos, el H y el He; el segundo período comprende ocho elementos, del Li al Ne ambos inclusive; el tercero, otros ocho elementos, del Na al Ar ambos inclusive. Los siguientes períodos son más largos (grandes períodos) y cada uno se divide en dos series: El cuarto comprende 18 elementos, del K al Kr ambos inclusive, dividido en dos series, una de 10 elementos ocupando ocho casillas y otro de 8; el quinto período comprende otros 18 elementos distribuidos de igual manera, comprendiendo desde el Rb al Xe inclusive. El sexto período comprende 32 elementos, porque a los 18 elementos hay que añadir los 14 que forman los elementos lantánidos o tierras raras, y comprende desde el Cs al Rd. Finalmente, el séptimo y último período está incompleto, empezando en el Fr.

Los grupos o columnas en que se divide el sistema periódico son ocho, dividido cada uno en dos subgrupos, llamados grupo principal y grupo secundario. Los grupos principales son los formados por los de los mismos grupos del sistema periódico acortado. El grupo VIII contiene las tres tríadas Fe, Co y Ni; Ru, Rh y Pd, y el Os, Ir y Pt. Finalmente el grupo de los gases nobles se denomina grupo O.

Los grupos secundarios se encuentran formados por los elementos de transición. Cada uno de ellos comprenden tres elementos, todos los cuales son metales.

EL SISTEMA PERIODICO DE WERNER.—El sistema periódico tal como lo hemos visto presenta un inconveniente importante y es que contiene en un mismo grupo elementos no muy afines, aunque estén separados de manera no muy convincente en grupo principal y grupo secundario. Para obviar este inconveniente Werner y Paneth propusieron otro que contiene también siete períodos pero 18 grupos: Los dos primeros y los seis últimos largos, conteniendo los elementos de los grupos principales y los diez restantes cortos conteniendo los elementos de los grupos secundarios o elementos de transición.

Sin embargo, tampoco este sistema periódico propuesto por Werner dejaba de presentar algunas dificultades, como son:

1.° El hidrógeno no tiene un lugar perfectamente definido, colocándose sobre los elementos alcalinos por ser monovalente como ellos.

2.° Los elementos lantánidos y actínidos no tienen lugar en el sistema periódico, colocándose generalmente aparte y haciendo la observación de que les corresponde un lugar comprendido entre el La y el Hf y a continuación del Ac, respectivamente.

3.° No se respeta siempre el orden de los pesos atómicos. Hay cuatro excepciones, a saber: El Co antes del Ni, el Ar antes que el K, el Te antes que el I, y el Th antes que el Pa, a pesar de que según los pesos atómicos deberían situarse en orden inverso.

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	← VIII →			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Rn	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La [1]	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rd
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac*															

[1] Elementos lantánidos, núms. del 58 al 71.

* Elementos actínidos, núms. del 90 al 102.

Esta dificultad que presenta tanto el sistema periódico de Werner como el de Mendelejeff es más aparente que real, pues hoy día se sabe que no es el orden de pesos atómicos el que importa, sino el que se adoptó en ambos sistemas periódicos, pues como veremos, el número de orden de los elementos, que es el llamado *número atómico,* representa el número de cargas positivas del núcleo atómico y, consiguientemente, el número de electrones de la corteza, que es en definitiva de quien dependen las propiedades químicas de los elementos.

CONFIGURACIONES ELECTRONICAS Y PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS ELEMENTOS.—El gran mérito de Mendelejeff y de Lothar Meyer consiste en que formaron el sistema periódico cuando muchos elementos eran todavía desconocidos, habiendo previsto su existencia e incluso sus propiedades. Tampoco entonces se conocía la estructura de los átomos, pero hoy se ha visto que dicha estructura está íntimamente relacionada con la posición de cada elemento en el sistema periódico.

Resulta que las propiedades químicas de un elemento dependen de su estructura electrónica y resulta también que, de igual modo que en el sistema periódico quedan agrupados los elementos de propiedades químicas parecidas, quedan también agrupados los de estructura electrónica semejante.

El primer paso para relacionar la estructura electrónica de un elemento con sus propiedades químicas fue dado simultáneamente por Lewis y Kössel, que atribuyeron la inactividad química de los gases nobles a la presencia de capas electrónicas completas en sus átomos. Puesto que los gases nobles, salvo el helio, se pudo comprobar que tenían ocho electrones en sus capas más externas, se desarrolló la llamada regla de los octetos y se dieron explicaciones para el comportamiento de otros elementos en relación con la tendencia de sus átomos a adquirir esa configuración.

Poco después, Langmuir dio la primera idea general de la estructura electrónica de los átomos. Puesto que los gases inertes tienen los números atómicos 2, 10, 18, 36, 54 y 86, se aceptó que estos mismos números correspondían al de electrones de las distintas configuraciones estables. En cuanto a la capacidad de las distintas capas electrónicas para albergar electrones, se obtiene restando del número total de electrones de una configuración estable, el de la configuración estable anterior. Así resultan las siguientes para las capas primera, segunda, etc.: 2, 8, 8, 18, 18, 32, que es desde luego el número de elementos que hay en los diferentes períodos horizontales del sistema periódico. Resulta también que el número de electrones de un elemento va aumentando de uno en uno a medida que aumenta el número atómico.

Otro avance importante en este mismo camino se debió a Bury, que estableció que el número máximo de electrones de las distintas capas electrónicas era de 2, 8, 18, 32, así como también que la capa más externa de

cualquier átomo no podía tener más de ocho electrones y que ninguna capa llegaba a contener más de ocho electrones, a menos que al mismo tiempo se esté formando otra capa más exterior. Así se pudo explicar la configuración de los elementos de transición y de transición interna. Las configuraciones electrónicas de los gases nobles según Bury eran las siguientes:

Símbolo	N.º atómico	N.º de electrones en las capas					
	=n.º electrones	K	L	M	N	O	P
He	2	2					
Ne	10	2	8				
Ar	18	2	8	8			
Kr	36	2	8	18	8		
Xe	54	2	8	18	18	8	
Rn	86	2	8	18	32	18	8

EL NUMERO DE ELECTRONES EN LOS DISTINTOS NIVELES CUANTICOS.—Hoy día se dispone de un método seguro para conocer el número de electrones que puede haber como máximo en una capa electrónica cualquiera. En efecto: sabemos que los electrones quedan caracterizados por los valores que corresponden a sus cuatro números cuánticos de modo que teniendo en cuenta los distintos valores que pueden adoptar y el principio de exclusión de Pauli enunciado en el capítulo anterior, se establece fácilmente en número de posibilidades que corresponden para cada valor del número cuántico principal, y ese es el número máximo de electrones que puede haber en el nivel cuántico o capa. Así por ejemplo, en la capa K que corresponde al primer nivel cuántico, el número cuántico principal vale 1; el número cuántico secundario sólo puede tener el valor $l = 0$ y por tanto el número cuántico magnético ha de valer también $m = 0$, no quedando más que dos posibilidades para el valor del spin: $s = \frac{1}{2}$ y $s = -\frac{1}{2}$. Por tanto, en esa primera capa sólo caben dos electrones. En la capa L, o segundo nivel cuántico, n vale 2 y por tanto el cuanto l puede valer 0 y 1; ahora bien, en el primer caso el cuanto magnético sólo puede valer 0 y en el segundo caso puede tener tres valores (+ 1, 0, — 1) en total cuatro posibilidades, para cada una de las cuales el cuanto spin puede valer $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, es decir, en total puede contener ocho electrones.

En la tabla de la página siguiente se pueden ver las distribuciones electrónicas en las diferentes capas y el número total de electrones en cada una de ellas.

TABLA I

Nombre de la capa	Cuanto principal n=1,2,...		Cuanto secundario $l = 0, 1, \ldots (n-1)$		Cuanto magnético m=+l...0...—l		Cuanto spin $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	Núm. total electrones
K	n = 1		$l = 0$ (s)	1 orbital	m = 0		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	2
L	n = 2	Dos subniveles	$l = 0$ (s)	1 orbital	m = 0		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	8
			$l = 1$ (p)	3 orbitales	m = 1		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = 0		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = —1		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
M	n = 3	Tres subniveles	$l = 0$ (s)	1 orbital	m = 0		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	18
			$l = 1$ (p)	3 orbitales	m = 1		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = 0		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = —1		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
			$l = 2$ (d)	5 orbitales	m = 2		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = 1		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = 0		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = —1		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	
					m = —2		s $\left\{ \begin{matrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$	

N	n = 4	Cuatro subniveles	$l = 0$ (s)	1 orbital	m = 0	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	32
			$l = 1$ (p)	3 orbitales	m = 1	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = 0	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = −1	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
			$l = 2$ (d)	5 orbitales	m = 2	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = 1	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = 0	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = −1	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = −2	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
			$l = 3$ (f)	7 orbitales	m = 3	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = 2	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = 1	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = 0	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = −1	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = −2	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	
					m = −3	s $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$	

CONFIGURACIONES ELECTRONICAS DE LOS ATOMOS. ORBITALES.—Todos los electrones que tienen igual número cuántico principal *n*, hemos dicho que están en el mismo nivel cuántico o en la misma capa. Pero cada nivel se divide en varios subniveles que corresponden a los distintos valores posibles del cuanto secundario *l* y diremos que pertenecen al mismo subnivel los electrones que tienen, además del mismo cuanto principal, el mismo número cuántico secundario. El primer nivel

cuántico no está subdividido ($n = 1$; $l = 0$), en cambio el segundo tiene dos subniveles ($n = 2$; $l = 0, 1$) el tercero tres ($n = 3$; $l = 0, 1, 2$), y el cuarto cuatro ($n = 4$; $l = 0, 1, 2, 3$).

Para cada valor de l, es decir, dentro de cada subnivel, existen distintos valores posibles para el cuanto magnético y para cada uno de ellos decimos que existe un *orbital* en donde caben dos electrones de distinto spin. Así, cuando $l = 0$, m sólo puede valer cero y por tanto sólo hay un orbital con capacidad para dos electrones de spin $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Si $l = 1$, m puede valer $+1$, 0, y -1, por tanto decimos que este subnivel tiene tres orbitales, cada uno de los cuales puede contener, como siempre, dos electrones de spines diferentes o antiparalelos. Del mismo modo en los subniveles donde $l = 2$, es posible que m tome los valores $+2$, $+1$, 0, -1, -2, es decir, que hay cinco orbitales con una capacidad total para diez electrones, etc.

Es costumbre designar a los orbitales que corresponden a un mismo valor de l con una letra: Según l valga 0, 1, 2, 3, los orbitales (y lo mismo los electrones que en ellos se encuentran) se llaman s, p, d, f. En cada subnivel puede haber por tanto (como máximo), un orbital *s*, tres orbitales *p*, cinco orbitales *d* y siete orbitales *f*, conteniendo en total 2, 6, 10 y 14 electrones respectivamente. También es costumbre distinguir por medio de subíndices los distintos orbitales *p*, *d* o *f*. Así, los tres orbitales *p* se distinguen por p_x, p_y, p_z.

Los electrones de cada subnivel se representan, de acuerdo con todo lo anteriormente expuesto, por una letra (*s, p, d, f*) que indica la clase de orbital, y un número que le antecede que indica el nivel o capa donde se encuentra. El número de electrones que se encuentran en cada subnivel se expresa mediante un número puesto a modo de exponente sobre la letra que indica el orbital.

Teniendo en cuenta que los electrones se sitúan siempre en los niveles más profundos, o lo que es lo mismo, en los orbitales de menor energía, y que no empiezan a ocuparse los orbitales superiores mientras no están completamente ocupados los inferiores, salvo alguna excepción se puede expresar la configuración electrónica de cada átomo expresando los orbitales ocupados mediante la notación que acabamos de indicar. Así, por ejemplo, la configuración electróni de los gases nobles es la siguiente:

He	$1s^2$					
Ne	$1s^2$	$2s^22p^6$				
Ar	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$			
Kr	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^6$		
Xe	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^64d^{10}$	$5s^25p^6$	
Rn	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}$	$5s^25p^65d^{10}$	$6s^26p^6$

Estas configuraciones corresponden a estos átomos en estado normal, es decir, no excitado. Tal estado recibe el nombre de estado fundamental.

La Mecánica Ondulatoria ha permitido asignar formas geométricas a los distintos tipos de orbitales, cuestión de la mayor importancia en el estudio de los enlaces entre átomos y de la formación de moléculas. Efectivamente, las orbitales *s* poseen simetría esférica, lo cual quiere decir que la nube electrónica correspondiente (fig. 7-1) tiene forma de esfera centrada

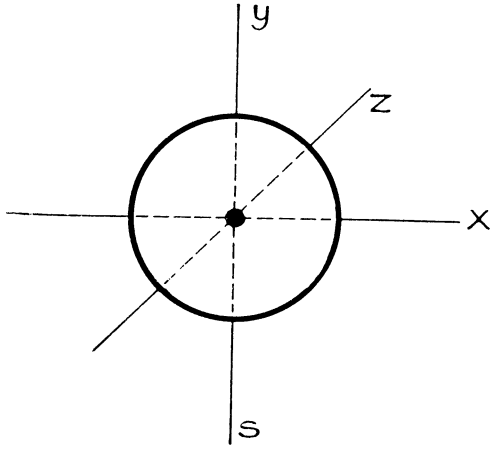


FIGURA 7-1.

en el núcleo. Si se supone que el núcleo atómico se encuentra en el origen de un sistema de ejes cartesianos en el espacio, cada uno de los tres posibles orbitales *p*, es decir p_x, p_y, p_z, tienen forma de dos lóbulos situados sobre los ejes X, Y y Z respectivamente (fig. 7-2). Los orbitales *d* y *f* tienen también forma de lóbulos (5 y 7, respectivamente) distribuidos de manera más complicada.

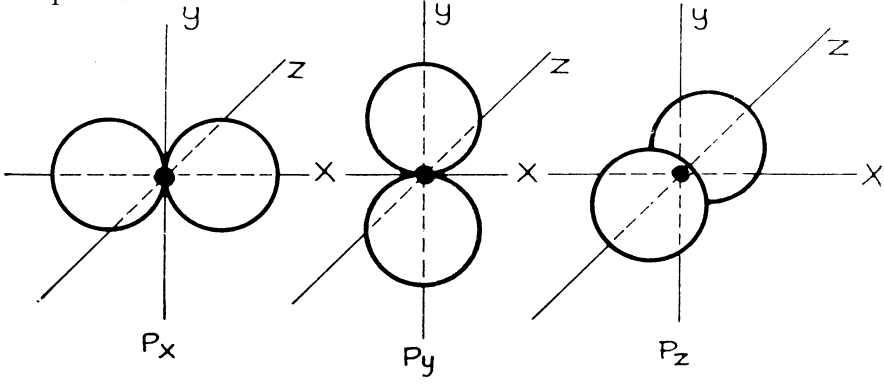


FIGURA 7-2.

LAS CONFIGURACIONES ELECTRONICAS Y EL SISTEMA PERIODICO.—Hoy día se sabe que no siempre los subniveles de una capa están situados más profundamente que todos los de la capa siguiente. Así, por ejemplo, el subnivel 4s es más profundo que el 3d; el 5s es más profundo que el 4d, etc. Como al pasar de un elemento al siguiente del sistema periódico y aparecer un nuevo electrón en la corteza atómica, éste se sitúa siempre en el subnivel más profundo, el orden en que se llenan éstos, salvo algunas excepciones a que no nos podemos referir aquí, es el siguiente:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.

Sabiendo lo que antecede, es fácil, conociendo el número de electrones de cada átomo, que es el que indica el número atómico del elemento, deducir la estructura del mismo. En la siguiente tabla se dan las estructuras electrónicas de todos los elementos químicos por orden de sus números atómicos.

Núm. atómico	Símbolo	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
1	H	1																		
2	He	2																		
3	Li	2	1																	
4	Be	2	2																	
5	B	2	2	1																
6	C	2	2	2																
7	N	2	2	3																
8	O	2	2	4																
9	F	2	2	5																
10	Ne	2	2	6																
11	Na	2	2	6	1															
12	Mg	2	2	6	2															
13	Al	2	2	6	2	1														
14	Si	2	2	6	2	2														
15	P	2	2	6	2	3														
16	S	2	2	6	2	4														
17	Cl	2	2	6	2	5														
18	Ar	2	2	6	2	6														
19	K	2	2	6	2	6		1												
20	Ca	2	2	6	2	6		2												
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2												
23	V	2	2	6	2	6	3	2												
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1												
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2												
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27	Co	2	2	6	2	6	7	2												
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												

Núm. atómico	Símbolo	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1												
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2												
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3											
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4											
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5											
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9						
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				

Núm. atómico	Símbolo	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		2
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1		2
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1		2
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1		2
99	E	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1		2
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1		2
101	Mv	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1		2
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1		2
103	Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2

LAS PROPIEDADES PERIODICAS DE LOS ELEMENTOS.—Ya se dijo al comienzo del capítulo, que la idea que dio origen al sistema periódico fue la de encontrar una clasificación de los elementos químicos de acuerdo con sus propiedades y que al ordenar éstos por orden creciente de sus pesos atómicos se encontró con que, efectivamente, las propiedades físicas y químicas se van modificando de un modo completamente regular, pero siempre, después de un cierto número de pasos, aparece una nueva serie de elementos cuyas propiedades son análogas a las de la anterior, de manera que los elementos semejantes quedan situados unos debajo de otros.

Así se observa, en cuanto a los grupos principales se refiere, que en las columnas de la izquierda se sitúan los metales; en las columnas centrales los elementos de carácter indiferente y a la derecha los elementos electronegativos.

Desde el punto de vista electrónico, los elementos se clasifican en elementos representativos, de transición y de transición interna.

Los elementos representativos son aquellos en los cuales el último electrón adicionado, es decir, el que le diferencia del elemento anterior del sistema periódico, se sitúa en un orbital *s* o *p*. A esta clase de elementos pertenecen todos los de los grupos principales del S. P. (sistema acortado), incluidos los gases nobles.

Los elementos de transición son aquellos en que el electrón diferencial

se sitúa en un orbital *d*. A esta clase pertenecen los elementos de los grupos secundarios, todos los cuales tienen carácter metálico.

Finalmente, los *elementos de transición interna o tierras raras,* son aquellos en que el electrón diferencial se sitúa en orbitales *f*. Son también de carácter metálico y comprenden los lantánidos y actínidos.

En lo que se refiere a la valencia química de los elementos se observa una marcada periodicidad. Así ocurre que la valencia de un elemento con relación al oxígeno es igual al número de su grupo (en general), como sucede con los elementos S, Se, Te que dan óxidos del tipo SO_3. La valencia con respecto al hidrógeno es igual a la diferencia entre el número de su grupo y ocho, como sucede con los elementos antes citados que con el hidrógeno dan compuestos como el SH_2. Este hecho de que la valencia máxima de un elemento respecto al oxígeno, sumada a la valencia máxima del mismo respecto al hidrógeno sea igual a ocho, fue puesto de manifiesto primeramente por Abegg (1904), y se conocía por regla de Abegg.

El volumen atómico de los elementos, que resulta de dividir el peso atómico por la densidad y expresa el volumen ocupado por un átomo gramo del mismo (para elementos sólidos), es una propiedad típicamente periódica. Es precisamente la propiedad que estudió Lothar Meyer y que le dio la idea de su sistema periódico. Efectivamente, tomando en ordenadas los volúmenes atómicos de los elementos y en abscisas sus números atómicos (mejor que sus pesos atómicos), se obtiene una gráfica (fig. 7-3) en la que

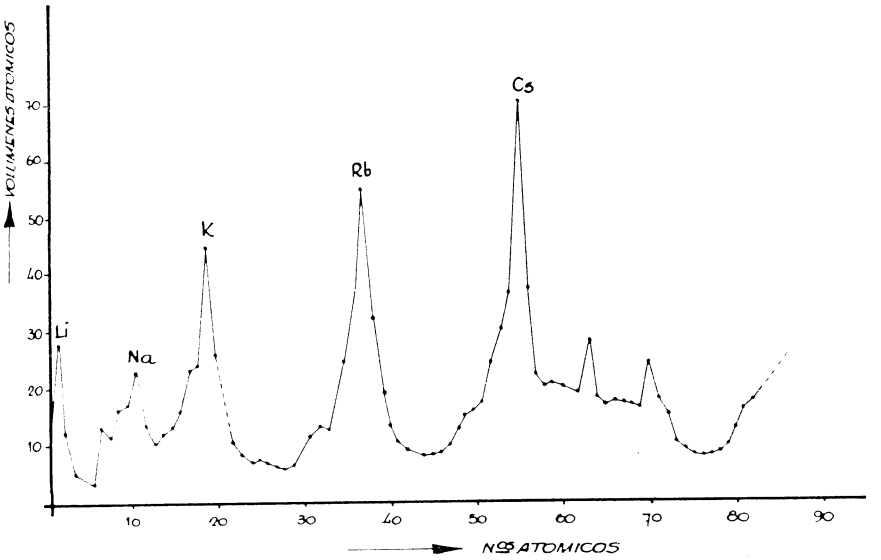


FIGURA 7-3.

se observa que cada período empieza con el elemento de mayor volumen atómico y que éste disminuye hacia el centro del período, es decir, hasta el elemento del grupo IV en los períodos cortos y hasta las tríadas de la columna VIII en los grandes períodos, volviendo luego a aumentar el volumen atómico hasta el elemento alcalino siguiente.

RADIOS IONICOS.—Igual que el volumen atómico, que naturalmente es una expresión del volumen de cada átomo del elemento, depende de la colocación del mismo en el sistema periódico, también el radio de los iones de cada elemento depende de sus capas electrónicas y puede estudiarse en función del sistema periódico. El estudio de los radios iónicos tiene gran importancia en la interpretación de las estructuras cristalinas, y más adelante tendremos ocasión de referirnos a ellos.

El radio de un ion es distinto del radio del átomo en estado neutro. Efectivamente, cuando se forma, por ejemplo, un ion Na^+ es porque el átomo de sodio pierde el electrón de valencia que se encontraba en su última órbita ($3s^1$)

$$Na - 1e = Na^+$$

y naturalmente el radio del ion formado ha de ser menor que el del átomo que le dio origen.

Por el contrario, cuando se forma un ion negativo es porque uno o más electrones pasan a formar parte de la envoltura del átomo neutro y entonces la repulsión mutua entre los electrones de la última capa hace que ésta aumente de radio y, por consiguiente, el radio del ion será mayor que el del átomo neutro.

En resumen, puede decirse que el radio de los iones positivos es menor que el de los átomos de donde proceden mientras que los iones negativos tienen mayor radio que los átomos que les dieron origen.

Si se consideran iones de elementos de la misma serie del sistema periódico, se observa que el radio va disminuyendo de izquierda a derecha, tanto si los iones son positivos como si son negativos, pero se observa siempre el mayor radio de los iones negativos que el de los positivos. Esta contracción del tamaño de los iones se debe al progresivo aumento de la carga de los núcleos atómicos, que atraen con mayor fuerza cada vez a los electrones corticales.

ion ———	Na^+	Mg^{++}	Al^{+++}	Si^{++++}	$N^{\equiv}$	$O^=$	F^-
Radio en Å —	0'98	0'78	0'57	0'40	1'71	1'40	1'36

Cuando se consideran iones de un mismo grupo del sistema periódico, por ejemplo los iones de los metales alcalinos, se observa que el radio iónico crece de arriba abajo, lo cual se debe a la existencia de una nueva capa electrónica al pasar de un ion al siguiente.

Los iones que tienen la misma estructura electrónica, como son el $O^=$ y el F^- o el Na^+ y el Mg^{++}, reciben el nombre de *iones isoelectrónicos,* y se ha establecido que para una serie de iones de este tipo, el radio es inversamente proporcional a la "carga nuclear efectiva". Esta carga efectiva se obtiene disminuyendo la carga real del núcleo (número de protones) una cantidad llamada constante de *efecto de pantalla,* que viene a ser una medida de la carga nuclear que queda neutralizada por las porciones internas de las capas electrónicas, que ejercen una acción aislante o de pantalla entre el núcleo y los electrones más exteriores. El efecto de pantalla se comprende muy bien considerando el caso del B por ejemplo, que tiene un núcleo con cuatro cargas positivas una corteza de cuatro electrones, dos de ellos situados en una primera órbita y otros dos en una segunda mucho más distante. Se comprende que estos dos electrones están atraídos por el núcleo en función de una carga efectiva de dos unidades.

POTENCIALES DE IONIZACION.—La separación de un electrón de un átomo requiere aportar, evidentemente, una cantidad de energía que será mayor cuanto más fuertemente esté retenido. Se llama *potencial de ionización* de un elemento, a la cantidad de energía necesaria para separar del mismo un electrón convirtiéndolo en ion monovalente positivo. (Cuando se separa un segundo electrón, convirtiéndose el ion monovalente positivo en bivalente positivo, se necesita una energía que recibe el nombre de segundo potencial de ionización, y de igual manera se definen los potenciales de ionización tercero, cuarto, etc.). Los potenciales de ionización se miden en electrones voltio.

Los valores de los potenciales de ionización dependen principalmente de cuatro circunstancias que son: *a*) La carga del núcleo; *b*) el radio atómico; *c*) el efecto de pantalla de las capas electrónicas interiores, y *d*) el grado de penetración del electrón más exterior por debajo de las capas electrónicas más interiores.

La influencia de las tres primeras causas se comprende fácilmente y no requiere mayor explicación. En cuanto a la penetración de los electrones más exteriores por debajo de las capas electrónicas más profundas hay que decir que depende de la forma del orbital del electrón más exterior. Efectivamente, según sabemos, la excentricidad de un orbital depende del valor del número cuántico l: Cuanto menor es este número menor es su excentricidad y, consiguientemente, más cerca está el electrón del núcleo, siempre que el número cuántico principal sea el mismo. Así, los orbitales s ($l = 0$) son esféricos y los orbitales p, d y f, para los que l vale 1, 2, 3, son cada vez más excéntricos. Si el electrón más exterior de un átomo es un electrón s, penetrará bastante por debajo de los electrones de la capa anterior donde hay orbitales p y tal vez electrones d o f; quedará todo lo cerca del núcleo que permita el cuanto principal n y será difícil de arrancar. Más fácilmente podrán ser separados los electrones p, d y f, por ese mismo orden. En re-

sumen, en igualdad de otras circunstancias, el potencial de ionización es mayor para los electrones s y decrecerá en el orden s, p, d, f.

De todos modos, todos estos efectos influyen conjuntamente y no siempre se puede decir cuál de ellos es más decisivo. En general los potenciales de ionización crecen en cada período horizontal de izquierda a derecha, lo que se atribuye al aumento progresivo de carga nuclear. Los gases nobles presentan potenciales de ionización muy elevados, debido a su configuración electrónica sumamente estable, y los metales alcalinos poseen los potenciales de ionización más bajos, debido a tener un único electrón en su última órbita, muy separado del núcleo por esta razón, y debido también al gran efecto de pantalla producido por el resto de los electrones que poseen la estructura electrónica del gas noble anterior.

Dentro de cada grupo vertical, los potenciales de ionización decrecen de arriba abajo, desde el litio (5,3) al cesio (3,8) y del flúor (17,42) al iodo (10,44). Este efecto se debe al aumento en ese mismo sentido del radio atómico. Por tanto, prescindiendo de los gases nobles que poseen los potenciales de ionización más altos (y en los que también disminuye con el peso o número atómico) el potencial de ionización más bajo corresponde al cesio y el más alto al flúor.

Si se representan en ordenadas los potenciales de ionización de los elementos químicos y en abscisas sus números atómicos, se obtiene una gráfica

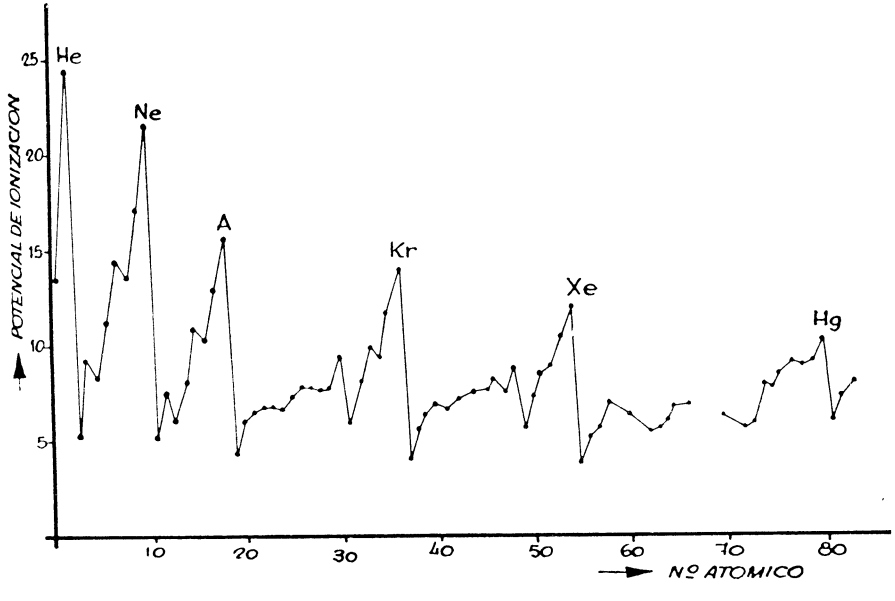


FIGURA 7-4.

en que se observan las particularidades antes dichas y la periodicidad de los dichos potenciales (fig. 7-4).

El estudio de los potenciales de ionización que miden la facilidad de los distintos elementos para formar iones positivos es de suma importancia y se aplica especialmente al comportamiento de los elementos como oxidantes o reductores y a la clase de enlaces que forman en sus compuestos.

También puede medirse la energía liberada cuando se logra añadir un electrón a un átomo neutro, energía que recibe el nombre de *electroafinidad,* pero sólo se han podido medir las electroafinidades de algunos elementos muy electronegativos.

ELECTRONEGATIVIDADES DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS.— Los potenciales de ionización y la que hemos denominado electroafinidad de los elementos químicos son manifestaciones de una propiedad general de los mismos, la cual recibe el nombre de electronegatividad.

ESCALA DE ELECTRONEGATIVIDADES

Elemento	Electro-negatividad	Elemento	Electro-negatividad
F	4,0	Sn	1,7
O	3,5	Ti	1,6
Cl	3,0	Zr	1,6
N	3,0	Al	1,5
Br	2,8	Be	1,5
S	2,5	Sc	1,3
C	2,5	Y	1,3
I	2,4	Mg	1,2
Se	2,4	Ca	1,0
Te	2,1	Li	1,0
P	2,1	Sr	1,0
H	2,1	Na	0,9
As	2,0	Ba	0,9
B	2,0	K	0,8
Si	1,8	Rb	0,8
Sb	1,8	Cs	0,7
Ge	1,7		

En efecto: La conversión de un átomo en ion positivo es tanto más fácil cuanto menor es su potencial de ionización; la conversión de un átomo en ion negativo es tanto más fácil cuanto mayor es su electroafinidad; y ambas dependen de la tendencia de los átomos a atraer sobre sí a

los electrones, que es lo que se denomina *electronegatividad* de los mismos.

Pauling ha encontrado un método concreto de expresar las electronegatividades de los elementos y ha podido asignar a cada una un valor numérico, lo que permite ordenar los elementos según sus electronegatividades. En la tabla de la página anterior, se puede observar que de manera semejante a lo que ocurre con los potenciales de ionización, las electronegatividades mayores corresponden a los elementos de menor volumen atómico, decreciendo conforme aumenta el tamaño en cualquier familia de elementos, y decrece también dentro de cada serie a medida que decrece el número de electrones externos. El elemento más electronegativo resulta ser el flúor, siguiéndole el oxígeno, el cloro, etc.; y los menos electronegativos son el potasio, el rubidio y finalmente el cesio.

El concepto de electronegatividad es muy útil en muchos casos y especialmente para formar criterio de la naturaleza del enlace entre dos átomos dados.

CAPITULO 8

El enlace iónico

TEORIA ELECTRONICA DE LA VALENCIA.—Después de la teoría atómico-molecular desarrollada por Dalton, se sabe que los elementos químicos se unen entre sí para formar moléculas, las cuales se forman unas veces con átomos de la misma clase, como sucede en el caso del cloro, cuya molécula se forma con dos átomos iguales, y otras veces con átomos de diferente clase, como sucede con el óxido de carbono, cuya molécula está formada por un átomo de C y la otra de O. Se dice que los átomos que forman la molécula se encuentran unidos por una fuerza de valencia que durante mucho tiempo fue de naturaleza desconocida.

Se llamó *valencia química* de un elemento a la capacidad de combinación de los átomos del mismo comparada con la del hidrógeno, al que se le asignó valencia unidad. (Véase capítulo 1.)

En un principio no se sabía cuál era la causa de que los átomos se reuniesen formando ciertas agrupaciones mientras otras no eran posibles. Así, por ejemplo, ¿cuál era la causa de que el cloro y el sodio se combinasen formando ClNa y no forman el Cl_2Na?

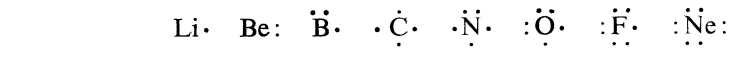
La moderna teoría electrónica de la valencia que explica satisfactoriamente la formación de moléculas en todos los casos se ha aceptado universalmente. Según esta teoría la unión entre los átomos tiene su origen en la estructura electrónica de los mismos y en su capacidad para modificarla al ponerse en contacto unos con otros, formando agrupaciones o moléculas.

El hecho de que los átomos de los gases nobles se comportan como inactivos, hasta el punto de no formar moléculas entre sí (los gases nobles son monoatómicos) ni unirse fácilmente a otros átomos indicaba claramente que su configuración electrónica, es decir, de ocho electrones en la última capa ($ns^2\ np^6$), salvo para el helio que sólo tiene dos (ls^2), es muy estable, mientras que la actividad química de los restantes elementos radica precisamente en su tendencia a adquirir la configuración de gas noble mediante su unión con otros átomos.

Los electrones que tiene un átomo en su última capa reciben el nom-

bre de *electrones de valencia* y, según sabemos, todos los elementos que pertenecen al mismo grupo del sistema periódico, tienen el mismo número de electrones de valencia.

Si representamos por medio de puntos los electrones exteriores de los átomos, los de los elementos de la primera serie del sistema periódico se escribirán así:



y todos los elementos situados debajo de los representados tienen igual configuración, pudiendo representarse de igual modo salvo el símbolo. En esta representación el símbolo del elemento equivale para nosotros al núcleo atómico con todos los electrones corticales, salvo los de la última capa.

La unión o enlace entre átomos se realiza, de acuerdo con la teoría electrónica de la valencia, de forma que cada átomo adquiere la estructura de gas noble, pero esto no ocurre siempre de la misma manera, sino que depende de la clase de átomos que se unan. En lo que sigue vamos a estudiar principalmente tres casos: a) Unión de un átomo de la izquierda del sistema periódico con otro de la derecha, o lo que es lo mismo, la unión de dos átomos de electronegatividades muy diferentes; b) Unión de dos átomos de elementos situados a la derecha del sistema periódico, es decir, unión de dos átomos muy electronegativos; y c) Unión de dos átomos de elementos metálicos, es decir, de elementos situados a la izquierda del sistema periódico, o sea elementos de potenciales de ionización muy bajo. El primero es el llamado enlace iónico, el segundo es el enlace covalente y el tercero el enlace metálico.

Además de estos enlaces que suelen llamarse puros, hay otros que no son completamente de una de estas clases, sino que son más bien enlaces de carácter intermedio. También más adelante tendremos ocasión de hablar de esta clase de enlaces.

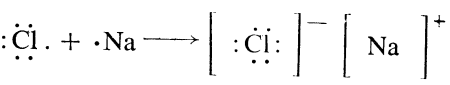
ENLACE IONICO ELECTROVALENTE.—Un átomo puede adquirir la estructura de gas noble según Kossel, bien perdiendo los electrones que tiene en su última órbita, o bien captando para esa órbita los electrones que le faltan para alcanzar el número de ocho.

El átomo de sodio, por ejemplo, perdiendo su electrón de valencia adquiere estructura de gas noble, puesto que su penúltima capa contiene ya ocho electrones. El átomo de cloro, en cambio, adquiere estructura de gas noble captando un electrón para su última órbita, pues teniendo normalmente siete electrones en ella la completa con ocho.

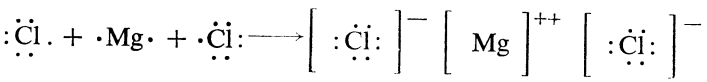
Ahora bien, estos átomos que han perdido o ganado electrones ya no son eléctricamente neutros, sino que queda el primero cargado positivamente y el segundo negativamente, es decir, convertidos en iones.

Cuando esto sucede, la atracción electrostática entre ambos iones hace

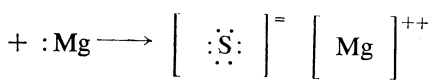
que éstos queden unidos formando una molécula de ClNa que será eléctricamente neutra:



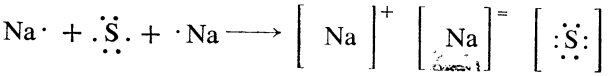
Otros compuestos de este tipo se forman entre el Mg (divalente positivo) y el cloro:



o entre el Mg y el S (divalente negativo):



o entre el Na y el S:



En estas combinaciones no se representan ordinariamente los electrones, sino solamente las uniones iónicas mediante signos más y menos, mediante un trazo o simplemente escribiendo los símbolos de los elementos con los subíndices correspondientes de la forma ordinaria:

$Cl^- Na^+$	Cl — Na	Cl Na
$S^= Mg^{++}$	S = Mg	S Mg

Esta clase de unión que tiene lugar generalmente entre un elemento de la izquierda del sistema periódico y otro de la derecha, es decir, entre elementos de electronegatividades muy diferentes, se conoce con el nombre de *unión iónica o electrovalente,* puesto que la formación de iones es característica de este caso. El número de electrones que cede o capta un átomo para adquirir la estructura de gas noble, se llama *valencia electroquímica* del elemento. Así los elementos alcalinos y alcalinotérreos son respectivamente monovalentes y divalentes positivos y los halógenos y anfígenos son respectivamente monovalentes y divalentes negativos.

RED CRISTALINA IONICA.—Naturalmente la unión iónica no tiene lugar en una dirección determinada, sino que la fuerza atractiva de un ion se ejerce sobre otros iones de signo contrario que se encuentren a su alrededor en todas direcciones, acercándose mutuamente y fijándose unos alrededor de otros, quedando distribuidos de acuerdo con ciertas tenden-

cias o leyes propias de cada combinación. Así, pues, las substancias con unión iónica (sales) en estado sólido no están formadas por moléculas independientes, sino formando redes, en cuyos nudos se encuentran unos u otros iones, de tal manera que todo el cristal puede considerarse como una molécula gigante.

En los cristales de esta clase de substancias los iones están ya formados y por ello, fundidas o disueltas conducen la corriente eléctrica debido a que los iones, que entonces gozan de libertad de movimientos, son atraídos por el electrodo de signo contrario, sobre el que se descargan cuando se ponen en contacto con él, reapareciendo los átomos neutros.

NUMERO DE COORDINACION DE UN CRISTAL.—Cuando los iones se unen para formar un cristal, no lo hacen de una forma cualquiera, sino que se disponen siguiendo, como se ha dicho, ciertas tendencias o leyes, correspondientes a una estructura reticular cristalina determinada.

Ahora bien, en la disposición que adoptan los iones unos alrededor de otros, influyen decisivamente dos factores: la carga eléctrica de los iones y el radio de los mismos.

La carga de los iones es decisiva para determinar el número de iones de una clase que rodean a otro de clase distinta, puesto que el cristal formado tiene que ser eléctricamente neutro en conjunto. Así, para formar un cristal de ClNa o ClCs, el número de iones de cloro que rodean a uno del elemento alcalino ha de ser igual al número de iones alcalinos que rodean a uno de cloro, puesto que ambos iones poseen igual carga eléctrica. En cambio, cuando se forman cristales de CaF_2 o TiO_2 (fluorita o rutilo respectivamente) cada ion Ca^{++} o Ti^{++++} debe ir rodeado de doble número de iones F^- u $O^=$ que iones Ca^{++} y Ti^{++++} rodean a los F^- u $O^=$, puesto que la carga del ion Ca^{++} es doble que la del F^- y la del Ti^{++++} doble que la del $O^=$.

El radio de los iones influye igualmente en el número de iones de una clase que rodea a otro de clase distinta, por la sencilla razón de que alrededor de un ion de gran tamaño caben más iones pequeños que en el caso contrario. Así, por ejemplo, cuando se forma un cristal de ClCs, como ambos iones tienen un tamaño semejante, según demuestra el cálculo, alrededor de un ion Cl^- caben ocho iones Cs^+ y alrededor de un ion Cs^+ caben ocho iones Cl^-. En cambio, cuando se forma un cristal de ClNa, el cálculo demuestra que por ser el ion Na^+ mucho más pequeño que el ion Cl^-, caben doce iones Na^+ alrededor de uno de Cl^-, pero alrededor de uno de Na^+ sólo caben seis de Cl^-, y como se tiene que cumplir en todos los casos la neutralidad eléctrica del cristal, cuando se forma uno de ClNa se distribuyen de manera que cada ion de una clase está rodeado de seis iones de la otra.

Se llama *número de coordinación* de un cristal o complejo cristalino al número de iones de un signo que rodean a un ion de signo contrario.

DISTINTOS TIPOS DE REDES CRISTALINAS.—La aplicación de los rayos X al estudio de la constitución de los cristales, ha prestado grandes servicios en manos de los físicos, que han podido saber por este medio la posición, número y distancia relativa de los iones que forman una red cristalina determinada. El estudio sistemático de los distintos compuestos cristalinos iónicos, han permitido saber que las redes de éstos se reducen a seis tipos reunidos en dos grupos.

El primer grupo está formado por los compuestos en que el anión y el catión tienen igual carga. Dentro de este tipo existen tres tipos de redes cristalinas, según que los índices de coordinación del cristal sean 8:8, 6:6, 4:4.

El segundo grupo está formado por los compuestos en que un ion tiene doble carga que el otro. Dentro de este grupo existen otros tres tipos de red cristalina según que los índices de coordinación del cristal sean: 8:4, 6:3 ó 4:2.

Al primer tipo de red corresponde la del ClCs, que es una red de cubos centrados. El paralelepípedo elemental (*) contiene dos iones situados en puntos de coordenadas (0, 0, 0) ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). En el grabado adjunto, debajo de la figura que representa el paralelepípedo elemental se encuentra la del mismo con todos los iones que caen dentro de él. Cada ion queda rodeado de ocho de la clase distinta.

Al segundo tipo de red, corresponde la del ClNa, que es una red cúbica de caras centradas. El paralelepípedo elemental contiene ocho iones situados en los puntos (0, 0, 0) ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0). ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$, 0, 0) (0, $\frac{1}{2}$, 0) (0, 0, $\frac{1}{2}$). Representando en la figura del paralelepípedo elemental todos los iones que caen dentro de él, se observa que cada ion queda rodeado por seis de la otra clase.

Al tercer tipo de red pertenece la del SZn. Es también una red cúbica en cuyo paralelepípedo elemental se encuentran ocho iones, cuyas coordenadas son: (0, 0, 0) ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$) ($\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$) ($\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$). En la figura que representa el paralelepípedo elemental con todos los iones que caen dentro del mismo, se aprecia que cada ion de una clase ocupa los vértices de tetraedros regulares y el vértice de cada uno se encuentra en el centro de otro. (Este tipo de red es propia también del diamante, aunque en este caso es más compacta.)

Los tres tipos de redes que comprende el segundo grupo son el tipo fluorita (CaF_2), rutilo (TiO_2) y ioduro de cadmio (CdI_2). La primera es una red

(*) Se llama paralelepípedo elemental de una red, a la menor porción de la misma suficiente para reproducirla por completo mediante sencillas traslaciones paralelas según tres direcciones del espacio. El paralelepípedo elemental queda determinado conociendo: *a*) la longitud de sus aristas; *b*) los ángulos que dichas aristas forman entre sí; *c*) la naturaleza y posición que ocupan los iones (átomos o moléculas) dentro del paralelepípedo. Estas posiciones se dan por las coordenadas de los puntos correspondientes tomando como origen uno de los vértices y expresando las coordenadas como fracciones de las aristas.

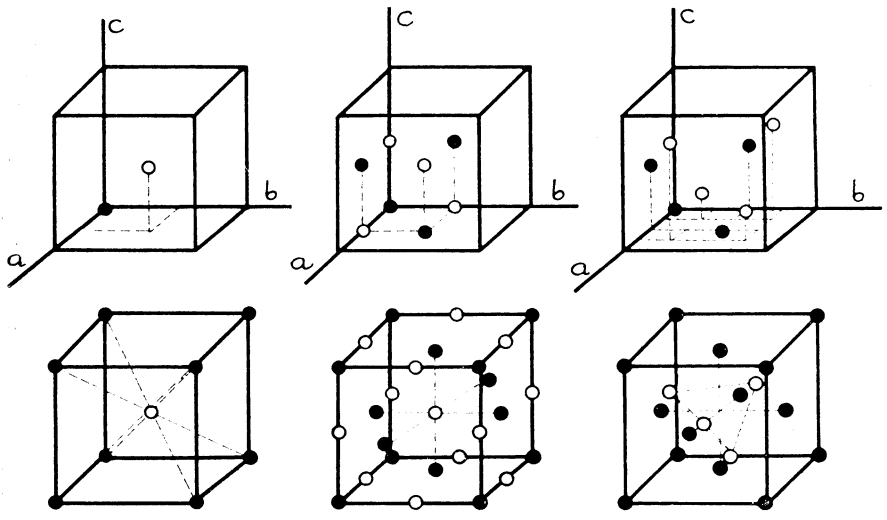


FIG. 8-1.—Los tres tipos de redes de compuestos iónicos del primer grupo (X+A−). *a* y *a'* tipo ClCs, red de cubos centrados. *b* y *b'* tipo ClNa, red de cubos centrados en las caras. *c* y *c'* tipo SZn, también red cúbica más compleja. Arriba los paralelepípedos elementales; abajo los paralelepípedos elementales con todos los iones que caen dentro de los mismos

cúbica cuyo paralelepípedo elemental comprende doce iones, cuatro de una clase y ocho de otra. La red de tipo rutilo es tetragonal y su paralelepípedo elemental está formado por seis iones, dos de una clase y cuatro de otra. Finalmente, la red del tipo del ioduro de cadmio es hexagonal, y su paralelepípedo elemental contiene tres iones, uno de una clase y dos de otra.

ENERGIA RETICULAR DE LOS CRISTALES.—Es sabido que todo proceso que se realiza espontáneamente en la Naturaleza tiene lugar con disminución de energía del sistema, y por tanto si espontáneamente se forma un cristal (iónico o no) será porque el sistema formado por sus elementos constitutivos tendrá menor energía después de formar el cristal que antes de hacerlo.

La variación de energía que supone la formación de iones a partir de los átomos eléctricamente neutros por pérdida o ganancia de electrones, que sucede cuando la electroafinidad de uno es mayor que el potencial de ionización del otro, es pequeña en general. Pero cuando una cantidad de átomos quedan por cualquier causa convertidos en iones, se originan campos eléctricos, donde éstos se atraen mutuamente y se aproximan, lo que supone evidentemente una gran pérdida de energía potencial del sistema. (Lo mismo

que cuando una piedra cae hacia el suelo va disminuyendo su energía potencial.)

Las fuerzas de atracción eléctricas aumentan en razón inversa al cuadrado de la distancia, y parece ser que los iones deberían aproximarse más y más apelotonándose unos contra otros. Sin embargo, lo que ocurre realmente es que los iones se aproximan hasta quedar a distancias bien determinadas que pueden coincidir o no con la suma de los radios de los iones. Esto es debido a que cuando éstos están ya muy próximos, entran en acción fuerzas de repulsión que provienen de los núcleos atómicos, fuerzas que sólo actúan a distancias sumamente pequeñas porque no son culombianas, sino que decrecen en razón inversa de la potencia décima de la distancia. Se comprende fácilmente que los iones se aproximarán hasta un punto en que las fuerzas atractivas y repulsivas se equilibren, en cuyo momento quedan fijos sin aumentar ni disminuir su distancia.

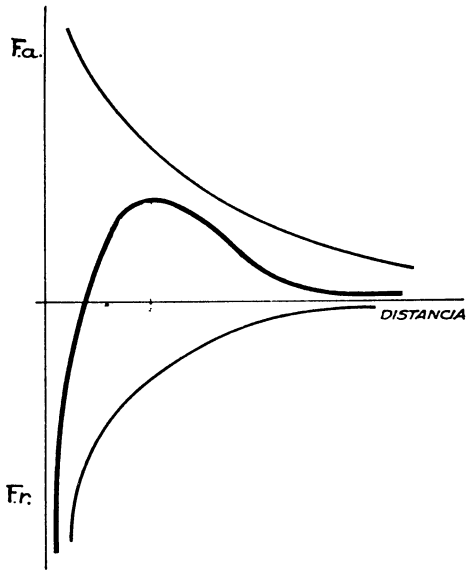


FIGURA 8-2.

En la figura 8-2 se ha representado la fuerza atractiva de los iones por la curva del cuadrante superior; la fuerza de repulsión debida a los núcleos por la línea del cuadrante inferior y la fuerza total por la línea gruesa: Los iones quedan en equilibrio cuando se equilibra la fuerza atractiva y repulsiva, es decir, en el momento en que la línea gruesa corta al eje de abscisas, y la abscisa de ese punto es la distancia de equilibrio entre los iones.

La *energía de unión* entre dos iones se calcula matemáticamente conociendo la distancia de equilibrio d_o, las cargas nucleares y electrones orbitales de los iones y un factor n, llamado factor de compresibilidad, que se determina experimentalmente. Esta energía suele referirse a una mol. de substancia, en cuyo caso el valor calculado tiene que multiplicarse por el número de Avogadro N y recibe el nombre de energía reticular del cristal. Viene dada por la fórmula:

$$U_o = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \; N \cdot A}{d_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

donde Z_1 y Z_2 son los números de cargas de los iones, e la carga elemental de electricidad, N el número de Avogadro y n el factor de compresibilidad. Finalmente, A es una constante llamada de Madelung, cuyo valor depende de la estructura cristalina del compuesto que se considere y representa la influencia sobre cada ion, no de los iones inmediatos, sino de todos los demás que forman la red.

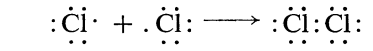
La *energía reticular* se define como la energía (calor) que se libera cuando N iones positivos y otros tantos negativos, partiendo del estado gaseoso, forman una mol de substancia cristalizada.

Naturalmente, un compuesto iónico será tanto más estable cuanto mayor sea su energía reticular, puesto que así es mayor la energía desprendida al formarse.

CAPITULO 9

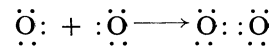
El enlace covalente

EL ENLACE HOMOPOLAR O COVALENTE SEGUN LEWIS.— Cuando se trata de dos átomos de elementos que se encuentran en la parte derecha del sistema periódico, su enlace no puede explicarse como lo hemos hecho en los compuestos iónicos y lo mismo ocurre cuando se trata de dos átomos idénticos que se unen para formar una molécula de un elemento, como en el caso del cloro o del oxígeno. Sin embargo, la formación de esta clase de moléculas puede explicarse, según Lewis, sobre la misma base utilizada para explicar la formación de compuestos electrovalentes por Kossel, es decir, la tendencia de los átomos a adquirir la configuración estable propia de los átomos de los gases nobles. Efectivamente, se puede conseguir en estos casos esa configuración, si los átomos comparten cierto número de electrones, que pertenecen de este modo a ambos átomos a la vez. Así, dos átomos de cloro adquieren estructura de gas noble, compartiendo un par de electrones (doblete), por el cual quedan unidos formando la molécula de cloro:

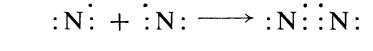


El enlace de dos átomos mediante un par (o más) de electrones compartidos, recibe el nombre de *enlace homopolar o covalente.*

En el caso del oxígeno, dos átomos de este elemento se unen para formar una molécula compartiendo dos pares de electrones:



y dos átomos de nitrógeno se unen para formar una molécula de nitrógeno compartiendo tres pares de electrones:



En todos los casos, cada átomo adquiere estructura de gas noble rodeándose de ocho electrones.

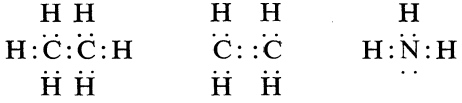
La valencia atómica o covalencia de un elemento es igual al número de pares de electrones que comparte con el otro al que está unido.

Así, en los ejemplos anteriores el cloro es monovalente, el oxígeno es divalente y el nitrógeno es trivalente.

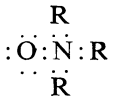
Cuando dos átomos comparten un par de electrones quedan unidos por un enlace sencillo. Cuando comparten dos o tres pares de electrones se dice que quedan enlazados por un enlace doble o triple respectivamente.

También en el caso de los enlaces covalentes, como en el de los iónicos, se suele simplificar la escritura indicando solamente la unión de los átomos mediante una, dos o tres rayitas, cada una de las cuales representa un par de electrones compartidos, según que el enlace sea sencillo, doble o triple. Si se quieren representar también los pares de electrones libres de cada átomo, es decir, aquellos que no intervienen en el enlace, se hace mediante otras rayitas transversales, cada una de las cuales representa también dos electrones.

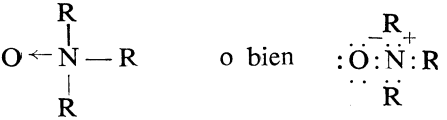
A continuación se escriben algunas fórmulas de diversos compuestos:



Generalmente cada átomo enlazado contribuye con un electrón a la formación del doblete de unión, pero otras veces los dos electrones son aportados por uno solo de los átomos, como ocurre, por ejemplo, con el óxido de amina ONR_3 que puede escribirse así:



En este caso las cargas eléctricas dentro de la molécula quedan desigualmente repartidas, puesto que el átomo que aporta los dos electrones queda cargado positivamente frente al que los acepta, lo que puede expresarse de dos maneras diferentes:



Este tipo particular de enlace covalente se ha denominado *enlace semipolar* por la distribución desigual de las cargas, o más comúnmente *enlace*

covalente dativo o *enlace covalente coordinado* por la gran frecuencia con que se presenta en los compuestos complejos de Werner.

Aunque la tendencia de los átomos a adquirir la estructura de gas noble sea la más frecuente, no es sin embargo la única. En realidad la tendencia de los átomos a quedar rodeados de ocho electrones (regla de los octetos), se limita a aquellos elementos cuyo número atómico no difiere en más de tres o cuatro unidades del gas noble más próximo (*). En otros casos se observa la formación de configuraciones distintas, pero salvo raras excepciones el número de electrones que rodean a los átomos es par, por lo que para Lewis lo importante no es adquirir la estructura de gas noble, sino el rodearse cada átomo de un número par de electrones.

TEORIA DEL ENLACE COVALENTE DE HEITLER Y LONDON. Hoy se dispone de varias teorías para explicar los enlaces que resultan de la compartición de pares de electrones, especialmente la de Heitler y London

La idea fundamental de la teoría de Heitler y London es la del apareamiento de los electrones, entendiéndose por electrones apareados los que se encuentran en un mismo orbital, teniendo por tanto iguales valores para sus tres primeros números cuánticos y diferente spin. Un electrón se dice que se encuentra desapareado cuando está aislado en un orbital, es decir, cuando no hay otro electrón que tenga iguales valores de sus tres primeros números cuánticos.

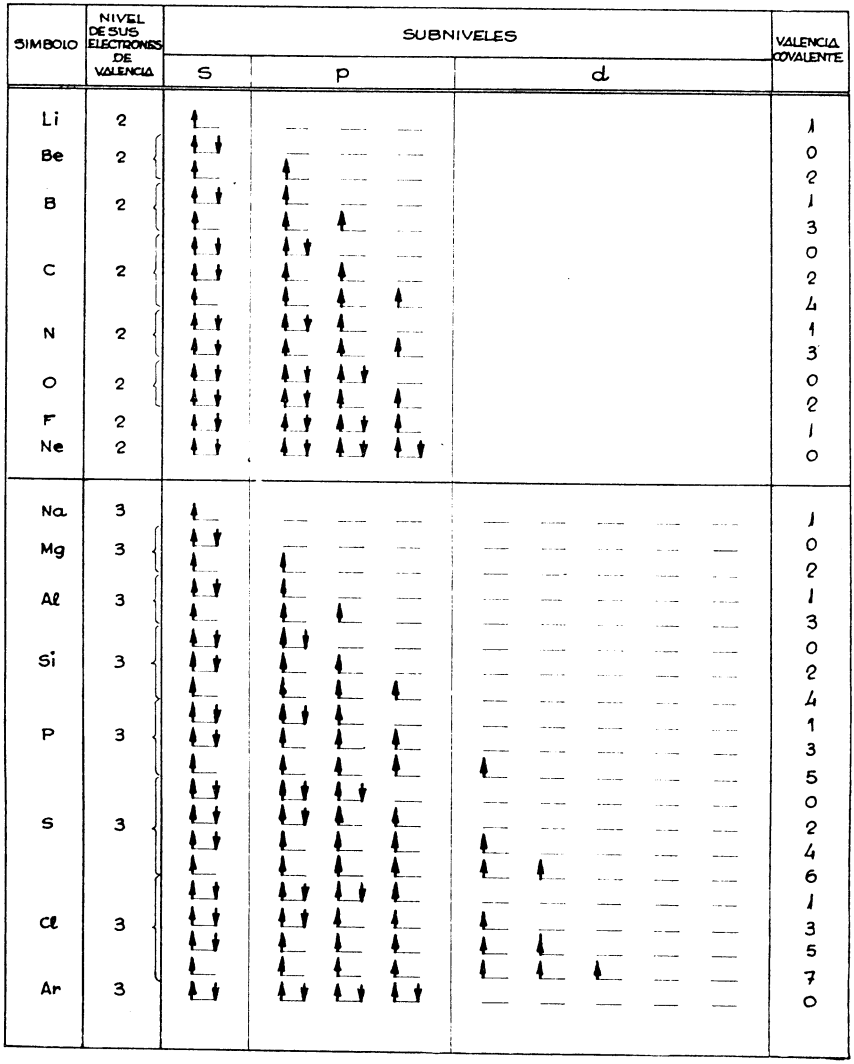
Para que dos átomos se enlacen mediante un enlace covalente, es necesario, según Heitler y London, que cada uno tenga un electrón desapareado, de manera que puedan aparearse con la consiguiente neutralización de sus spines electrónicos. La valencia de un átomo queda determinada por el número de electrones desapareados que tiene. Ahora bien; aun cuando los electrones de un átomo se encuentren en él apareados, pueden participar en la formación de enlaces covalentes si pueden desaparearse previamente pasando a otros orbitales, a condición de que para hacerlo no tengan que pasar a otro nivel (cambio del número cuántico principal n), para lo cual se requeriría mayor consumo de energía.

Así, por ejemplo, el nitrógeno de número atómico 7 tiene dos electrones en la primera capa o nivel (en un solo orbital) y cinco en la segunda. Estos cinco electrones de valencia se encuentran dos en el subnivel s (en un solo orbital) y los otros tres en el subnivel p, en el cual existen tres orbitales. En total, los cinco electrones de valencia disponen de cuatro orbitales dentro del mismo nivel y pueden por tanto situarse de las dos maneras siguientes:

(*) Así, por ejemplo, los iones H^+, D^+, T^+ que han quedado sin electrones. Otros iones que quedan rodeados de 18 elect., como Cu^+, Ag^+ y Au^+ que quedan con la estructura del Ni, Pd y Pt respectivamente. Otros se rodean de 18 + 2 elect. como Ga^+, In^+, Tl^+ que toman estructura de Zn, Cd y Hg. Otros iones toman configuraciones irregulares como el Cr^{++}. Otro tanto puede decirse de los átomos de P, S, W y Os en los compuestos F_5P; F_6S; Cl_6W y F_8Os.

$2_s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1$ $\qquad$ $2_s^2\ 2p_x^1 2p_y^1\ 2p_z^1$

en el primer caso tendrá valencia uno y en el segundo, valencia tres. Por esto el N puede formar el F_3N, pero no forma el pentafluoruro, porque no dispone de más orbitales en el nivel $n = 2$ para desaparear los dos electrones que aún le quedan apareados. En cambio, el fósforo, que tiene tam-



bién en su capa de valencia cinco electrones, como en esa capa hay en total nueve orbitales (1 en el subnivel *s*, 3 en el subnivel *p* y 5 en el subnivel *d*), puede tener 1, 3 ó 5 valencias y puede formar, efectivamente, el F_5P.

En la tabla anterior se expresan las posibilidades de valencia de los elementos de los grupos 2 y 3 del sistema periódico.

La teoría de Heitler y London puede concretarse en tres ideas fundamentales:

a) Cuando un átomo se une a otro formando una molécula, tiene tendencia a adoptar una estructura en la cual su última capa electrónica queda completa.

b) Cuando dos electrones se aparean se produce un enlace químico.

c) El par de electrones queda localizado entre los dos átomos enlazados.

Sin embargo, aunque esta teoría es sumamente útil puesto que permite explicar gran número de casos de enlaces, aparecen dificultades y excepciones que no se explican de acuerdo con esas ideas. Así sucede en los casos, no previstos, en que los dos electrones que forman el enlace provienen del mismo átomo, como ocurre en el enlace covalente dativo o enlace coordinado ya citado y sobre todo en los casos en que el número de electrones de valencia de los dos átomos que se enlazan es impar, como en el caso del NO que se explica admitiendo un enlace covalente formado por tres electrones (:N⋮⋮O:). Este es el caso de las llamadas *moléculas impares*.

EL ENLACE COVALENTE SEGUN LA MECANICA ONDULATORIA.—La teoría de Heitler y London supone que las orbitales atómicas permanecen inalteradas cuando los átomos se acercan y se enlazan para formar la molécula, lo cual no es muy razonable, puesto que es lógico que existan acciones mutuas entre los campos de los electrones de uno y otro átomo. Por otra parte, si la unión covalente no se debe a una atracción electrostática, ¿qué es lo que hace que los átomos permanezcan unidos? ¿Qué poder de unión tiene el apareamiento de electrones?

El problema ha sido tratado, naturalmente, por medio de la mecánica ondulatoria. La ecuación de ondas de Schrödinger, de carácter completamente general, como ya se dijo en el capítulo anterior, se aplica al conjunto específico de núcleos y electrones que constituyen la molécula y aunque el problema es sumamente difícil, cuando es posible expresar la energía del sistema en función de las distancias entre las partículas, y si la ecuación inicial puede resolverse, se llegan a obtener tres conjuntos de informaciones sobre la molécula: el primero es la relación entre la densidad electrónica en un punto y la posición de éste; el segundo da la distancia entre los núcleos en la posición más estable del sistema, es decir, cuando el enlace se ha realizado; el tercero, por último, da una información sobre la estabilidad del enlace por una evaluación de la energía del sistema antes y después de realizada la unión. Precisamente la razón de la unión es esta:

la energía del sistema (núcleos y electrones que forman la molécula) es menor cuando los átomos están enlazados que cuando estaban aislados.

Es curioso que en los casos sencillos en que la ecuación de ondas de la molécula permite encontrar una solución bastante aproximada, la representación mecanocuántica es semejante a la representación de Lewis. Así, por ejemplo, en el caso de la molécula de hidrógeno, la mecánica ondulatoria prevé una nube de dos electrones con spines apareados, cuya mayor densidad está precisamente entre los dos núcleos.

En otros casos el problema es mucho más difícil, aún recurriendo a simplificaciones iniciales. Se han propuesto dos métodos para llegar a las soluciones deseadas que reciben los nombres de método de las orbitales moleculares y método de los pares localizados o de los enlaces localizados. Son éstas, respectivamente, las teorías de Hund y Mulliken y la de Pauling y Slater.

METODO DE LAS ORBITALES MOLECULARES.—Este método consiste en suponer que para formarse la molécula se aproximan primeramente los núcleos atómicos desprovistos de los electrones de valencia y a este esqueleto o armazón de cargas positivas se añaden sucesivamente los electrones de valencia. De manera semejante a lo que ocurre para los átomos aislados, los electrones van situándose en orbitales moleculares, cada uno de los cuales queda caracterizado por sus números cuánticos y posee cierta cantidad de energía. Cada electrón que entra se sitúa en el nivel más bajo que queda libre, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

En esta teoría, el valor del número cuántico n o del l de un electrón de valencia que entra en un orbital molecular, tiene poca importancia. Lo que determina fundamentalmente su energía en un orbital molecular, es la componente λ de su momento angular orbital en la dirección del eje que une los centros de los átomos, cuyos valores posibles son todos los comprendidos entre $+l$ y $-l$ (igual relación que hay entre los números cuánticos l y m en el caso de las orbitales atómicas).

Lo mismo que en el caso de los átomos aislados, los electrones para los cuales el número cuántico l tenía los valores 0, 1, 2..., se designaban respectivamente por las letras s, p, d..., ahora cuando λ vale 0, ± 1, ± 2, etc., los electrones se designan por las letras griegas σ, π, δ... Además como para cada valor de λ son posibles dos electrones de distinto spin, se puede deducir fácilmente el número de electrones de cada clase que pueden existir en las orbitales moleculares. Así, cuando los electrones de valencia de los átomos que se enlazan son electrones s $l = 0$), λ de valer también 0, y son posibles dos electrones σ; cuando los electrones de valencia que sirven de enlace son electrones p, para los cuales $l = 1$, λ puede tomar los valores $+1$, 0, -1, y por tanto son posibles dos electrones σ y cuatro electrones π, etc.

Valores de l de los electrones de valencia de los átomos aislados	Valores posibles de λ en las orbitales moleculares después del enlace	Clase y número de electrones posibles en los orbitales moleculares
0	0	σ^2
1	+1, 0, —1	σ^2, π^4
2	+2, +1, 0, —1, —2	σ^2, π^4, δ^4

Cuando se forma una molécula, los electrones de las capas interiores de los átomos no intervienen en el enlace según se sabe, y reciben por este motivo el nombre de *electrones no enlazantes*. Los electrones de valencia en general son los que forman enlace y se denominan *electrones enlazantes*, pero si algunos de éstos no tienen ca-

bida en las orbitales moleculares, según los valores de l y λ, al realizarse la unión son promovidos a niveles energéticos más altos, y como estos electrones se oponen realmente a la unión (puesto que la unión se realiza cuando hay disminución de energía) reciben el nombre de *electrones antienlazantes.*

Así, por ejemplo, el oxígeno tiene la siguiente configuración electrónica: $0(is^2, 2s^2, 2p^4)$, es decir, que en la segunda capa contiene dos electrones *s* y cuatro *p*. Pues bien, cuando se unen dos átomos de oxígeno entre los dos disponen de cuatro electrones *s* y ocho electrones *p*; para los electrones *s*: $l = 0$ y $\lambda = 0$, y por tanto sólo habrá dos electrones σ enlazantes, siendo los otros dos antienlazantes. De los electrones *p*, para los que $l = 1$, λ puede valer $+1$, 0, -1, por tanto habrá dos nuevos electrones σ enlazantes y cuatro π también enlazantes, pero los otros dos serán electrones π antienlazantes. En resumen, de los 12 electrones de valencia, hay ocho electrones enlazantes y cuatro antienlazantes. La molécula de oxígeno se representa en la notación de las orbitales moleculares por la siguiente notación:

$$O_2\ [KK\ (z\sigma)^2_e\ (y\sigma)^2_a\ (x\sigma)^2_e\ (\omega\pi)^4_e\ (v\pi)^2_a]$$

donde las K indican la presencia de electrones de las capas K que no intervienen en la unión, los exponentes de los paréntesis, el número de electrones de cada clase y el subíndice *e* y *a* significa enlazante o antienlazante.

La diferencia entre electrones enlazantes y antienlazantes dividido por dos, da el número de enlaces por pares electrónicos en la molécula. En el caso anterior del oxígeno, el número de enlaces es 2.

Finalmente, de igual manera que la mecánica ondulatoria permite describir las formas de las nubes electrónicas de los átomos, también da indicación sobre la forma de las nubes electrónicas en la molécula: Cuando dos electrones σ forman un enlace ($\lambda = 0$) su nube electrónica se asemeja a un elipsoide más o menos alargado con los dos núcleos en su interior. Dos electrones enlazantes π poseen una nube parecida a dos salchichas de ejes paralelos a una línea recta que una los dos núcleos enlazados.

METODO DE LOS ENLACES LOCALIZADOS O TEORIA DE PAULING Y SLATER.—La teoría de Pauling y Slater viene a ser una extensión de la de Heitler y London para explicar el carácter dirigido de los enlaces covalentes. Esta teoría supone que los enlaces covalentes pueden formarse cuando las nubes de los electrones de valencia de los átomos que se enlazan, pueden superponerse o recubrirse, como ocurre especialmente cuando dos átomos tienen electrones desapareados, proceso que demuestra la teoría, va acompañado de una disminución de energía del sistema. Así se sabe, por ejemplo, que los enlaces H — O —H en el agua forman un ángulo próximo a los 90°, lo cual se explica recordando que el oxígeno tiene dos electrones *p* desapareados ($1s^2$, $2s^2$, $2p_x^2$, p_y^1, p_z^1) y como las nubes electrónicas de los electrones *p*, hemos dicho que están formadas por dos lóbulos extendidos a lo largo de un eje (los tres orbitales *p* están dirigidos a lo largo de los tres ejes cartesianos), las nubes de los electrones desapareados del oxígeno deben formar entre sí un ángulo de 90°. Cuando los dos átomos de H se acercan al oxígeno para enlazarse, las nubes de dos electrones *p* del oxígeno desapareados, se solapan y sueldan con las nubes esféricas de los electrones *s* del hidrógeno, quedando orientados los enlaces, que serán

de tipo σ, formando ángulo de 90° como formaban las nubes p antes (figura 9-1).

Conociendo las configuraciones electrónicas de los átomos y las formas de sus nubes electrónicas, se puede predecir la forma de la molécula resultante en muchos casos, incluso en casos de moléculas formadas por muchos átomos, sin necesidad de establecer las orbitales moleculares, cosa realmente difícil en moléculas que no sean demasiado sencillas.

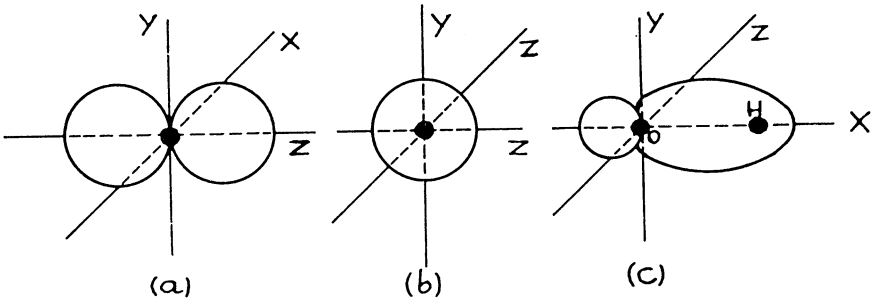


FIGURA 9-1.

HIBRIDACION DE ORBITALES.—Algunas veces, la disposición de los átomos dentro de la molécula y la forma de ésta, no es la que podía deducirse del conocimiento de la clase de electrones de valencia de los átomos que la forman, según lo dicho anteriormente. Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de la molécula de metano, que tiene el átomo de carbono rodeado por los cuatro átomos de hidrógeno, formando los enlaces carbono-hidrógeno entre sí ángulos de 109,5°, mientras era de esperar que hubiese tres enlaces formando ángulos de 90° y un cuarto enlace no dirigido, correspondientes a los tres electrones p y un electrón s del carbono.

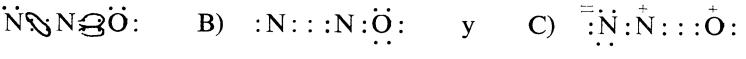
Este hecho, que estudiaremos más detenidamente en el capítulo correspondiente al carbono, se explica porque las nubes electrónicas del átomo libre se modifican fundamentalmente cuando se acerca a los que se ha de unir por enlaces covalentes, y combinándose las orbitales atómicas entre sí, dan lugar a nuevas orbitales (híbridas), que son las que intervendrán realmente en la formación de los enlaces con los otros átomos. Pauling ha demostrado que cuando esto sucede, los enlaces producidos mediante los nuevos orbitales son más intensos que si actuasen las orbitales atómicas separadas.

Esta combinación de orbitales recibe el nombre de hibridación, y los nuevos orbitales formados se denominan orbitales híbridos.

LA RESONANCIA EN LOS ENLACES COVALENTES.—En algunos casos, cuando se intenta representar una molécula mediante estructuras de

Lewis, se escriben los símbolos de los átomos y se trata de rodearles de los electrones de valencia de forma que cada átomo adquiera estructura de gas noble, se observa a veces que son posibles dos (o más) estructuras igualmente aceptables. Así la molécula de ozono, formada por tres átomos de oxígeno, cada uno de los cuales tiene seis electrones de valencia, puede escribirse de dos maneras:

y lo mismo ocurre con el N_2O con un total de dieciséis electrones de valencia:



A estos sistemas de núcleos y electrones, la Mecánica ondulatoria hace corresponder otros tantos estados energéticos cuantizados y establece que de todos los estados posibles para un sistema determinado, el estado normal es aquel al que corresponde la energía mínima, denominándose a los demás estados excitados. En el caso del N_2O, la forma C es un estado excitado y las A y B corresponden a un estado normal.

Cuando para una determinada substancia son posibles dos estructuras A) y B) en estado normal, como en el ejemplo citado, las consideraciones energéticas prueban que o bien una presenta la máxima estabilidad con exclusión de la otra, o bien ambas estructuras presentan estabilidad parecida o casi equivalente. En este caso la estructura real participa de ambas estructuras A) y B) y posee una energía menor que la que correspondería al sistema en cualquiera de los estados A) o B). Aparece de este modo una estabilidad especial que se denomina *estabilidad de resonancia* y se dice que la estructura real es un *híbrido por resonancia* entre las dos formas equivalentes A) y B), lo que equivale a decir que esta forma real es parecida a cada una de las dos formas resonantes, pero no idéntica a ninguna de ellas.

Todo esto se manifiesta en la práctica de diversas maneras, especialmente en la longitud de enlace, o distancia entre los átomos enlazados. Efectivamente, se ha podido medir la distancia entre los núcleos de los átomos enlazados y se ha comprobado que la distancia entre dos átomos de nitrógeno unidos por triple enlace (caso de la molécula de nitrógeno $:N:::N:$) es menor que en el caso de que estén unidos por doble enlace (caso del azometano $H_3C:N::N:CH_3$). Pues bien, la distancia entre los dos átomos de nitrógeno en el caso del N_2O, que debe tener una estructura de resonancia entre las dos formas anteriores A) y B), se ha podido comprobar que es intermedia entre las que corresponden al doble y al triple enlace.

Las formas que contribuyen a la estructura de resonancia de una substancia, pueden representarse igualmente mediante orbitales o nubes elec-

trónicas, pero como estas representaciones son menos sencillas, prescindimos de ellas.

CARACTER IONICO PARCIAL DE LOS ENLACES COVALENTES.—Por lo dicho hasta ahora parece deducirse que los enlaces químicos son bien de carácter iónico o bien de carácter covalente. Esto, no obstante, no es nunca completamente cierto, sino que entre los casos extremos de enlaces entre elementos de electronegatividades muy diferentes (ClNa) y entre elementos de igual electronegatividad (Cl_2) hay toda una serie de casos intermedios en que el enlace va siendo cada vez menos iónico y más covalente, pudiéndose observar un tránsito paulatino desde los enlaces esencialmente iónicos hasta los típicamente covalentes.

Los enlaces covalentes que poseen cierto carácter iónico, más o menos acentuado, reciben el nombre de *enlaces polares,* mientras que cuando este carácter iónico es muy poco marcado, se llaman enlaces apolares. El carácter polar de las moléculas formadas mediante enlaces covalentes, se debe a la no coincidencia de los que pudiéramos llamar centro de gravedad de las cargas positivas y centro de gravedad de las cargas negativas, y en este caso el producto de la carga eléctrica (positiva o negativa) por la distancia entre los c. de g. de ellas recibe el nombre de *momento dipolar* de la molécula y es una medida del carácter más o menos iónico de la misma.

Cuando dos átomos se enlazan por enlaces covalentes, las nubes electrónicas que, cuando los dos átomos son idénticos, se sitúan perfectamente equidistantes entre ellos, se deforman y se acercan más al átomo más electronegativo. Esta deformación o *polarización* es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de electronegatividades de los dos átomos, pudiendo establecerse una relación entre la diferencia de electronegatividades y el tanto por ciento del carácter iónico del enlace. Se ha podido establecer que cuando la diferencia de electronegatividades entre dos átomos es de 2,1, el enlace tiene un 50 % de carácter iónico, y si la diferencia es mayor, también es mayor el carácter iónico del enlace.

CRISTALES ATOMICOS O MOLECULAS GIGANTES.—En un sólido como el diamante o el carburo de silicio, los átomos se encuentran enlazados por pares electrónicos en todas direcciones y es por tanto imposible decir cuáles o cuántos átomos forman la molécula, sino que, por el contrario, todo el cristal puede ser considerado como una única molécula. Estos cuerpos reciben el nombre de cristales atómicos o moléculas gigantes.

Por otra parte, como el enlace covalente es muy fuerte y para producir una fractura del cristal es necesario romper numerosos enlaces, estos cuerpos se caracterizan por su extraordinaria dureza y por sus elevados puntos de fusión y de ebullición, así como por su escasa solubilidad en todos los disolventes. Por otra parte, la no existencia de cargas eléctricas libres (electrones) hace que sean buenos aisladores de la electricidad.

CAPITULO **10**

Elementos químicos no metálicos (I)

EL HIDROGENO.—El hidrógeno es un elemento de características muy especiales como ya se indicó al estudiar el sistema periódico.

Efectivamente, tiene, como los metales alcalinos, un solo electrón de valencia, pero contrariamente a ellos tiene poca tendencia a perderlo, apareándolo en cambio fácilmente para formar enlaces covalentes.

Se parece igualmente a los halógenos en que le falta un electrón para completar su última capa de electrones, pero contrariamente a ellos su electronegatividad es tan pequeña que solamente es capaz de ganar este electrón a expensas de los metales alcalinos.

Se parece a los metales alcalinos porque el comportamiento de su ion solvatado (H_3O^+) es semejante al de los demás cationes alcalinos, pero la mayor parte de sus propiedades corresponden más bien a los elementos no metálicos. Por estas razones el hidrógeno se coloca generalmente sobre los metales alcalinos y también se ha propuesto colocarlo sobre los halógenos, debiéndose en realidad colocar aparte de todos los demás elementos sin relacionarlo directamente con ellos.

ISÓTOPOS DEL HIDRÓGENO.—El hidrógeno posee tres isótopos llamados hidrógeno o protio, deuterio (D) y tritio (T), cuyos núcleos están formados por un protón en el primer caso, un protón asociado a un neutrón en el segundo y un protón con dos neutrones en el tercero, y por tanto sus masas atómicas son en números redondos 1, 2 y 3. De ellos el tercero se produce artificialmente mediante reacciones nucleares y existe en la Naturaleza en pequeñísima proporción respecto al hidrógeno ordinario. Los otros dos se encuentran en proporción de 99,984 % y 0,0156 % respectivamente.

La diferencia de masa entre estos isótopos es tan grande que determina diferencias particularmente notables en sus propiedades físicas y químicas.

La separación se realiza por electrólisis del agua alcalinizada con hidróxido sódico con electrodos de níquel, aprovechando la circunstancia de que

de esta manera el isótopo ligero se libera seis veces más fácilmente que el pesado.

Físicamente se diferencian en las constantes propias (punto de ebullición, calor de fusión y de vaporización), y químicamente se diferencian especialmente en las velocidades de reacción y en las posiciones de equilibrio de las reacciones equivalentes entre ambos: en general el deuterio reacciona de manera menos completa y más lentamente.

El compuesto más importante de deuterio es el óxido de deuterio o agua pesada (D_2O) cuyas constantes físicas son naturalmente distintas a las del agua ordinaria. Presenta las mismas reacciones de ésta, como formación de hidratos, reacción con anhídridos, etc., y forma compuestos semejantes, aunque en general más densos, menos volátiles, etc.

El tritio es radiactivo y se desintegra por emisión de rayos β formando un isótopo del helio ($T_3^1 - 1\beta \longrightarrow H_3^2$).

HIDRÓGENO MOLECULAR Y ATÓMICO.—Las moléculas de hidrógeno son biatómicas y puesto que existen dos isótopos H y D, existen moléculas H_2, D_2 y HD, sin tener en cuenta las que se pueden formar teniendo en cuenta el tritio.

Hoy se sabe que los núcleos atómicos poseen un movimiento de giro o spin, y puesto que en la molécula de hidrógeno hay dos átomos del mismo, es posible que ambos tengan spines paralelos o antiparalelos, es decir, que tengan giros en el mismo sentido o en sentido contrario. Efectivamente, se ha confirmado la existencia de dos clases de hidrógeno (isómeros en cierto sentido) que reciben los nombres de ortohidrógeno y parahidrógeno. Entre ambas formas existe un equilibrio, tanto para el hidrógeno como para el deuterio, cuya posición depende de la temperatura, desplazándose hacia la formación de parahidrógeno y ortodeuterio al disminuir la temperatura, pues estas formas son más pobres en energía que el ortohidrógeno y el paradeuterio respectivamente.

La molécula de hidrógeno se disocia con absorción de gran cantidad de calor (103,4 kcal. por mol), por lo que esta disociación sólo se consigue a temperaturas muy elevadas, haciendo pasar hidrógeno a través de un tubo de descarga, o haciendo pasar hidrógeno molecular a través de un arco eléctrico obtenido con gran densidad de corriente.

La transformación del hidrógeno atómico en molecular nuevamente, devuelve naturalmente la energía que se le dio para su disociación, produciendo temperaturas altísimas que se aprovechan en el llamado soplete de hidrógeno atómico. En éste, el hidrógeno molecular se lanza a través de un arco eléctrico que lo disocia y el hidrógeno atómico formado viene a caer sobre el metal que se quiere fundir, el cual actúa de catalizador de la transformación de hidrógeno atómico en molecular. Este soplete tiene la ventaja sobre el soplete oxídrico, de que la fusión o la soldadura de los metales tiene lugar en atmósfera de hidrógeno que no permite la oxidación de aquéllos.

El hidrógeno atómico es naturalmente muy activo, formando fácilmente

hidruros con los no metales como el azufre, cloro, etc., reduce fácilmente a metal libre a óxidos y sulfuros metálicos y lo mismo ocurre con muchas sales metálicas; hidrogena fácilmente los dobles y triples enlaces entre carbonos y con el oxígeno forma agua oxigenada. También con los metales alcalinos y con algunos otros forma hidruros metálicos.

OBTENCION Y APLICACIONES DEL HIDROGENO.—La obtención del hidrógeno se realiza por reducción del ion hidrógeno, lo que se consigue de distintas formas: En la electrólisis del agua acidulada con ácido sulfúrico, el ion hidrógeno se deposita en el cátodo:

$$H^+ + 1e \longrightarrow \tfrac{1}{2} H_2$$

Tratando el agua por los metales alcalinos (cuyo potencial de ionización es muy pequeño) o los ácidos diluidos por los metales no nobles se desprende hidrógeno gaseoso:

$$H^+ + Na \longrightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + Na^+ \quad o \quad 2\,H_2O + 2\,Na \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$$

$$2\,H^+ + Zn \longrightarrow H_2 + Zn^{++} \quad o \quad SO_4H_2 + Zn \longrightarrow SO_4Zn + H_2$$

La obtención industrial que consiste en la reducción del agua por el carbón al rojo, será estudiada en otro capítulo.

Las aplicaciones del hidrógeno en la industria son muy numerosas, siendo las más importantes la hidrogenación del nitrógeno para obtención de amoníaco (Haber), la del óxido de carbono para obtener metanol y la de los aceites para obtención de grasas sólidas a temperatura ordinaria. Su reacción con el oxígeno, fuertemente exotérmica:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 63.000 \text{ Kcal.}$$

le hace útil para el soplete oxídrico en que se quema hidrógeno junto con oxígeno. Por ser el elemento de menor peso atómico, y por tanto el de menor densidad y el más ligero, se emplea para llenar globos, etc.

HIDRUROS.—Se llaman hidruros las combinaciones del hidrógeno con otro elemento cualquiera. Como el hidrógeno se combina con elementos muy diversos, los hidruros poseen propiedades muy distintas y presentan diversas formas de enlace. Primitivamente se clasificaron en hidruros salinos, volátiles y metálicos (Paneth), pero hoy se suelen considerar los tres grupos siguientes: salinos, covalentes o moleculares (generalmente volátiles) y metálicos.

HIDRUROS SALINOS.—Los hidruros salinos como son el LiH y CaH_2 se caracterizan por poseer redes iónicas, y por tanto, cuando son estables en

estado fundido, conducen la corriente eléctrica y se descomponen dejando hidrógeno libre en el electrodo positivo y metal libre también en el cátodo, como se ha comprobado concretamente con los hidruros de litio y de calcio. También es característico de estos hidruros sus elevados puntos de fusión y de ebullición.

Se conocen hidruros salinos de los metales alcalinos y alcalinotérreos (salvo del Fr, Be y Mg), así como de algunos elementos lantánidos y actínidos muy electropositivos. Los hidruros alcalinos tienen estructuras cúbicas (del tipo del ClNa) y los demás tienen estructuras algo más complejas. Los nudos de las redes están ocupados por iones metálicos positivos e iones hidruro negativos, formados por cesión de un electrón del metal al hidrógeno:

$$Li + H \longrightarrow Li^+ + H^-$$

Los hidruros salinos se obtienen generalmente por reacción directa entre el hidrógeno y el metal correspondiente a temperaturas que oscilan entre los 200 y 700 grados centígrados.

A temperaturas superiores sufren descomposición térmica y en esas circunstancias actúan como reductores enérgicos reduciendo los óxidos a metal y los sulfatos metálicos a sulfuros. En presencia de agua reaccionan dando hidrógeno libre según la ecuación:

$$LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$$

Con frecuencia se emplean para la obtención de algunos metales puros y para la obtención del hidrógeno.

HIDRUROS COVALENTES O MOLECULARES.—Estos hidruros se caracterizan por la unión de tipo covalente entre el hidrógeno y el elemento unido a él, pues aunque al parecer el electrón del hidrógeno debería pasar al átomo electronegativo formando ion negativo, el potencial de ionización del primero es demasiado elevado y sólo es posible la unión por apareamiento de electrones.

Se conocen hidruros covalentes o moleculares del hidrógeno con todos los elementos no metálicos, salvo los gases nobles, y con algunos que son realmente más metálidos que no metálicos, como el aluminio, plomo o antimonio. En este grupo (salvo los halógenos y algunos otros) es frecuente la formación de hidruros en que dos o más átomos del elemento que se une al hidrógeno, están directamente enlazados entre sí, dando hidruros polinucleares, siendo el caso más notable el del carbono (hidrocarburos) en el que, como es sabido, se pueden formar infinidad de combinaciones. Los hidruros del carbono, silicio y boro, llamados hidrocarburos, silanos y boranos, son muy numerosos y las dos últimas clases especialmente han adquirido últimamente gran importancia.

Los hidruros covalentes se pueden obtener de diversos modos. Así se

obtienen por unión directa del hidrógeno con el otro elemento como ocurre con los halógenos, el oxígeno y el nitrógeno, para obtener los halogenuros de hidrógeno, el agua y el amoníaco. Otras veces se obtienen por reducción de ciertos compuestos con hidrógeno o con hidrógeno naciente, como ocurre con algunos compuestos de arsénico o antimonio que dan así arsenamina y estibamina respectivamente.

En estado sólido, los hidruros de esta clase están formados por moléculas unidas por débiles fuerzas de Van der Waals, lo que explica sus bajos puntos de fusión y ebullición, que aumentan a medida que lo hace el peso molecular del hidruro dentro de cada familia.

Todos sufren disociación térmica, y en general son tanto más inestables cuanto menos electronegativo es el elemento unido al hidrógeno, como sucede en la serie de hidruros de los halógenos cuya inestabilidad aumenta desde el fluoruro hasta el ioduro de hidrógeno.

HIDRUROS METÁLICOS.—Los hidruros metálicos se forman entre el hidrógeno y los metales de transición especialmente con los del grupo VIII. Así el paladio puede tomar hasta mil veces su volumen de hidrógeno, y el hierro hasta cien. El hierro, paladio y platino son permeables al hidrógeno a temperatura elevada y también se sabe que el hidrógeno retenido por estos metales, puede separarse calentándolos en un fuerte vacío.

El análisis de los productos formados cuando los metales retienen hidrógeno, demuestra que no se forman combinaciones estequiométricas ordinarias, lo que parece indicar que el hidrógeno molecular se disocia al penetrar en el metal, y los átomos de hidrógeno, sumamente pequeños, ocupan los intersticios de la red metálica que en muchos casos apenas se deforma. Los electrones del hidrógeno incorporado pasan a formar parte del gas electrónico y los potrones quedan entre los restos positivos metálicos, produciéndose entre ellos una repulsión que a veces lleva consigo la distensión de la red metálica y la disminución de la densidad del metal. Esta constitución de los hidruros metálicos justifica que se denominen también *hidruros intersticiales.*

También sugiere la idea de que el hidrógeno se encuentra en estos compuestos en estado atómico el hecho de su carácter fuertemente reductor.

En general las propiedades de estos hidruros apenas se diferencian de las de los metales de que derivan.

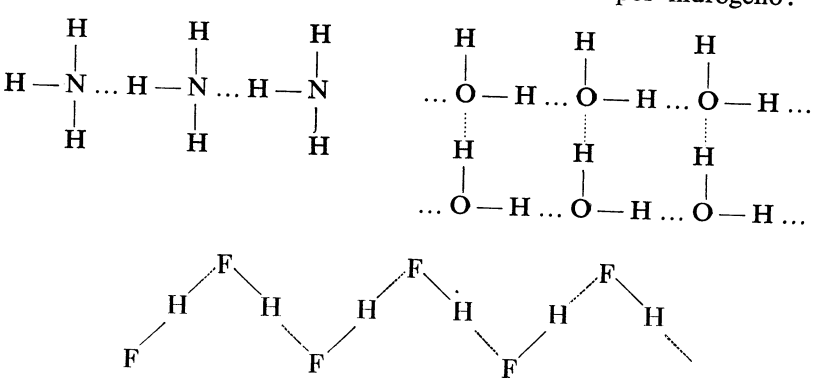
ENLACES POR PUENTE DE HIDROGENO.—Hemos dicho anteriormente que los hidruros covalentes o moleculares en estado sólido tienen puntos de fusión y ebullición bajos debido a las débiles fuerzas que retienen unidas sus moléculas. Sin embargo, los casos del agua, amoníaco y fluoruro de hidrógeno son anormales, y constituyen excepciones cada uno en su grupo, lo cual indica que en estos casos las moléculas están unidas por fuerzas anormalmente intensas, como se puede apreciar en la tabla siguiente:

PUNTOS DE EBULLICIÓN DE ALGUNOS HIDRUROS DE LOS GRUPOS IV, V, VI Y VII

CH_4	—164°	NH_3	—33°	H_2O	+100°	FH	+20°
SiH_4	—112°	PH_3	—88°	SH_2	— 61°	ClH	+85°
GeH_4	— 88°	AsH_3	—55°	SeH_2	— 41°	BrH	—67°

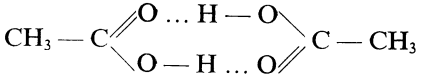
Estas fuerzas que retienen las moléculas unas junto a otras, deben ser mayores que las fuerzas de Van der Waals, pero más débiles que las fuerzas de los enlaces iónicos o covalentes. Se explica esta atracción admitiendo que el electrón del hidrógeno pasa a formar un par electrónico con otro del elemento no metálico (enlace covalente), pero este doblete queda mucho más próximo al este segundo átomo, de manera que el electrón del hidrógeno prácticamente deja de pertenecerle. Entonces, el protón es atraído hacia las envolventes electrónicas, penetrando en ellas hasta quedar en equilibrio con el otro núcleo. Ahora bien, estas moléculas no tienen ambas clases de electricidad uniformemente repartidas, sino que actúan como dipolos, y pueden orientarse y unirse a otras moléculas mediante atracciones electrostáticas entre la parte positiva de una (el protón) y la negativa de otra (nitrógeno, oxígeno o flúor respectivamente). En esta asociación de moléculas el hidrógeno juega por tanto un papel fundamental y recibe el nombre de *enlace por puente de hidrógeno.*

Las asociaciones entre las moléculas de amoníaco, agua y fluoruro de hidrógeno, pueden representarse aproximadamente de la siguiente forma, donde las líneas de puntos representarían los enlaces por hidrógeno:



El enlace por puentes de hidrógeno se da en otros muchos casos, como por ejemplo, en el ácido acético, que en disolventes inertes y en estado de

vapor a baja temperatura, contiene un dímero con una estructura como se representa a continuación:



HALOGENOS. VARIACION DE LAS PROPIEDADES EN EL GRUPO.—Los halógenos forman una familia de elementos muy afines de carácter electronegativo debido a su constitución electrónica, ya que contienen en su última órbita siete electrones ($ns^2\ np^5$), por lo que tienden a tomar un electrón para adoptar la estructura del gas noble siguiente en el sistema periódico.

Generalmente sus propiedades se modifican en el grupo a medida que aumenta el peso atómico, como ya se ha dicho de algunas de ellas al estudiar los hidruros covalentes.

Sus moléculas son biatómicas, formadas por dos átomos unidos por enlace covalente. En estado sólido las redes cristalinas están formadas por moléculas que ocupan los nudos de la red, unidas por débiles fuerzas de Van der Waals. En estado líquido y aun en estado gaseoso siguen estando formados por moléculas biatómicas.

Las fuerzas de Van der Waals son mayores a medida que el elemento es más pesado, debido a que los átomos son cada vez mayores. Por esto, sus *puntos de fusión y ebullición,* aunque bajos, crecen del flúor al iodo, de manera que ya el bromo es líquido y el iodo sólido a temperatura ordinaria. Lo mismo ocurre con los calores de fusión y de vaporización.

Contrastan las débiles fuerzas de unión entre las moléculas con las fuertes que existen entre los átomos, debidas al enlace covalente, que determina que los calores de disociación sean altos, lo que significa que ni aun a temperaturas elevadas se disocian estas moléculas. De todos modos los calores de disociación disminuyen con el peso atómico.

Los potenciales de ionización disminuyen con el peso atómico y el volumen atómico aumenta en el mismo sentido, como ya se dijo.

El color de un cuerpo depende de las radiaciones que absorbe o transmite. Las moléculas de estos elementos absorben luz visible con la consiguiente excitación de algún electrón a niveles de energía superiores. La energía necesaria para provocar la excitación de los electrones corticales es menor cuanto mayor es el peso atómico del halógeno (lo mismo que el potencial de ionización), por lo cual la excitación del iodo requiere menor energía y la del flúor la máxima. Así, pues, el flúor absorbe radiaciones violeta y presenta un color ligeramente amarillento, mientras que las radiaciones absorbidas por los demás halógenos van corriéndose hacia el rojo, hasta que el iodo absorbe radiaciones en el amarillo y el verde, por lo que presenta color violeta, que resulta de la mezcla de los colores rojo y azul que son los que nos absorbe.

PROPIEDADES DE LOS HALOGENOS.—En muchos *disolventes orgánicos,* como el cloroformo o tetracloruro de carbono, se disuelven el cloro, el bromo y el iodo, habiendo sido estudiado la variación de color del iodo en los distintos disolventes. Según parece, cuando el iodo está disuelto molécula a molécula la disolución tiene color violeta como sus vapores; mientras que en otros casos en que el disolvente tiene constante dieléctrica elevada (agua o alcohol) el iodo se encuentra, al menos en parte, enlazado con el disolvente mediante enlaces de coordinación, y las disoluciones aparecen pardas.

El iodo se disuelve muy bien en agua y en alcohol si previamente se ha disuelto un ioduro, debido a que las moléculas de iodo se unen a los iones ioduro formando ion poliyoduro:

$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

La tintura de iodo es una disolución que contiene alcohol junto con ioduro potásico y iodo.

La *solubilidad* de los halógenos en el agua, cuyas moléculas son de momento dipolar elevado, es prácticamente nula, pero el flúor, que es mucho más electronegativo que el oxígeno, reacciona con el agua violentamente desprendiendo oxígeno,

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2\,FH + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

y el cloro, mucho menos activo, reacciona también aunque más lentamente, formándose oxígeno como consecuencia de la descomposición del ácido hipocloroso según las ecuaciones:

$$Cl_2 + H_2O \Longleftrightarrow ClOH + ClH$$
$$ClOH \Longleftrightarrow ClH + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

Estas reacciones no son completas, sino que se forman equilibrios y llegan a estar presentes todas las especies químicas incluso el cloro. El agua por la que se hace burbujear cloro gaseoso y que contiene todas esas substancias recibe el nombre de *agua de cloro.*

Lo mismo ocurre con el bromo (agua de bromo) y con el iodo, pero en estos casos los equilibrios están muy desplazados hacia la izquierda, especialmente en el caso del iodo.

Los halógenos son muy activos, aunque dicha actividad disminuye del flúor al iodo, como ya se manifiesta en su acción sobre el agua. El flúor se combina prácticamente con todos los elementos (incluso se conocen hoy combinaciones con los gases nobles), el cloro es menos activo y mucho menos el bromo y el iodo. Con el hidrógeno, el flúor reacciona violentamente a cualquier temperatura, aun en la obscuridad, produciendo FH con explosión; el cloro reacciona también violentamente con el hidrógeno, pero sola-

mente en presencia de luz; el bromo reacciona con el hidrógeno en presencia de luz y con el concurso del calor o de agentes catalíticos, y el iodo reacciona lentamente, y aun en presencia de catalizadores se establece un equilibrio que está desplazado hacia la izquierda a temperaturas bajas:

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

La afinidad de los halógenos para el hidrógeno no se limita al que se encuentra libre, sino también al que se encuentra combinado, como hemos visto en el caso de las reacciones con el agua y otras como la del cloro con el amoníaco:

$$3\,Cl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 6\,ClH$$

Reaccionan violentamente con los metales alcalinos y alcalinotérreos y con otros muchos elementos. El fósforo, arsénico, silicio y otros se inflaman espontáneamente en atmósfera de cloro. El cloro puede transportarse en vasijas de hierro, pues no le ataca cuando está seco; pero en presencia de humedad le ataca violentamente.

Debido a su carácter cada vez menos electronegativo, cada uno de ellos desaloja a los que le siguen de las disoluciones en que se encuentran como ion halógeno. Así, el flúor desaloja al cloro, bromo y iodo de las disoluciones de cloruros, bromuros y ioduros; el cloro desaloja al bromo y al iodo de iguales disoluciones y el bromo sólo desaloja al iodo:

$$Cl_2 + 2\,Br^- \longrightarrow 2\,Cl^- + Br_2$$

Por igual razón cuando adoptan estado de oxidación positivo (salvo el flúor) forman compuestos más estables en el sentido del cloro al iodo. En estos casos toman los estados de oxidación +1, +3, +5 y +7 (El Br +5 como máximo).

OBTENCION Y APLICACIONES DE LOS HALOGENOS.—Los halógenos se obtienen por oxidación de los iones correspondientes. Así, se obtienen por electrólisis de las disoluciones acuosas de los halogenuros de los metales alcalinos. Como el flúor reacciona con el agua, el flúor se obtiene por electrólisis del bifluoruro potásico fundido en vasija de cobre:

$$F^- - 1e \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,F_2$$

Como el flúor es el elemento más electronegativo, éste es el único procedimiento de oxidar el ion flúor y por tanto su único medio de obtención.

Salvo el flúor, los halógenos se obtienen también por oxidación química

de los halogenuros de hidrógeno. Así el cloro se obtiene por oxidación del ClH con oxígeno del aire a 450° C en presencia de catalizadores (Deacon):

$$4\,ClH + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

o calentando el hidrácido con algún oxidante como el MnO_2:

$$4\,ClH + MnO_2 \longrightarrow Cl_2Mn + 2\,H_2O + Cl_2$$

El bromo y el iodo se suelen obtener por desplazamiento del halógeno de los halogenuros correspondientes por el cloro, que es el más barato de todos.

El flúor no tiene aplicaciones industriales. Se emplea para obtener compuestos. El iodo se usa como tintura de iodo. El cloro es el de mayores aplicaciones, para obtención de compuestos, como desinfectante y decolorante y en la obtención del bromo y iodo, así como del cloruro de hidrógeno.

CAPITULO 11

Elementos químicos no metálicos (II)

ELEMENTOS NITROGENOIDEOS.—Forman el grupo V$_b$ del sistema periódico, que encabeza el nitrógeno seguido del P, As, Sb y Bi. La configuración electrónica de estos elementos es $ns^2\ np^3$. Entre sus miembros se encuentra una variación de propiedades sumamente regular a medida que aumenta el peso atómico, pasando desde un no metal característico, nitrógeno, hasta un elemento casi metálico como el bismuto. De todos modos el nitrógeno es (como ocurre con otros elementos que encabezan grupos del sistema periódico) el que más se separa del resto de la familia.

Por su estructura electrónica tienen cierta tendencia a completar su última capa con tres electrones, pero por su poca electronegatividad suelen dar compuestos covalentes en los que frecuentemente les corresponde el estado de oxidación —3, (NH_3, PH_3, AsH_3). Cuando adoptan estado de oxidación positivo, toman frecuentemente el de +3 y +5, según intervengan solamente los electrones *p* o los *p* y los *s* conjuntamente (N_2O_3 y N_2O_5).

NITROGENO.—El nitrógeno es un elemento que se encuentra libre en el aire y también formando compuestos importantes como los nitratos y los albuminoides, componentes estos últimos de los organismos animales y vegetales.

El nitrógeno ordinario está formado por moléculas diatómicas, cuyos átomos están unidos por un triple enlace :N:::N:, lo que proporciona a la molécula una gran estabilidad que le hace comportarse como inerte, puesto que para que entre en combinación es necesario primeramente disociarla. La fuerte unión entre los átomos de la molécula de nitrógeno se manifiesta por su elevado calor de disociación, 225,2 Kcal. por mol, lo que hace imposible obtener nitrógeno atómico por los métodos térmicos corrientes.

En estado líquido y sólido, también existe en forma de moléculas biatómicas unidas por fuerzas de Van der Waals. (Existen dos formas sólidas; la forma α, cúbica, y la forma β, exagonal.)

La descarga eléctrica activa el nitrógeno y aunque no se sabe exactamente cuál es la naturaleza de este nitrógeno activo, parece lógico suponer

que una parte del mismo se encuentra disociado. En estas condiciones reacciona dando nitruros, especialmente con los metales alcalinos y alcalinotérreos:

$$3\,Mg + N_2 \longrightarrow N_2Mg_3$$

También en condiciones semejantes, el nitrógeno reacciona con el hidrógeno formando amoníaco y con el oxígeno dando óxido nítrico, cuyas reacciones se estudiarán en otro lugar de este libro. Estas dos reacciones y la reacción entre el nitrógeno y el carburo de calcio que da lugar a la formación de cianamida de calcio, son los tres mejores métodos conocidos para el aprovechamiento del nitrógeno atmosférico.

OBTENCION Y APLICACIONES DEL NITROGENO.—El nitrógeno se obtiene en la industria por destilación fraccionada del aire líquido aprovechando la diferencia de 10° que hay entre las temperaturas de ebullición del nitrógeno y el oxígeno. En el laboratorio se puede obtener haciendo pasar aire a través de un tubo que contiene recortaduras de cobre calentadas al rojo que retienen el oxígeno en forma de CuO, o por descomposición del nitrito amónico por el calor:

$$NO_2NH_4 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

Se emplea en la fabricación de amoníaco, ácido nítrico y nitratos (abonos nitrogenados) y para la obtención de otros compuestos de nitrógeno. También se emplea para la formación de atmósferas inertes.

FOSFORO.—Como todos los elementos de la familia del nitrógeno, se presenta en varias formas alotrópicas cuando se encuentra en estado sólido.

En estado gaseoso hasta 800° C está formado por moléculas tetratómicas P_4 que por encima de esa temperatura se disocian en moléculas diatómicas P_2 de estructura semejante a las del nitrógeno, no disociándose ya más, ni a temperaturas muy elevadas. En estado líquido también parece que está formado por moléculas de P_4.

En estado sólido se conoce en varias formas. El *fósforo blanco* es de color blanco y aspecto céreo y se vuelve amarillo por la acción de la luz. Es muy activo químicamente, muy tóxico y se disuelve en varios disolventes orgánicos, especialmente en disulfuro de carbono. En éste se distinguen dos variedades cristalinas, el fósforo α cúbico y el fósforo β exagonal, que se diferencian en su densidad.

El *fósforo violeta* se obtiene por cristalización del fósforo a partir de su disolución en plomo fundido; es romboédrico y no es tóxico ni soluble.

El *fósforo rojo* se obtiene calentando el fósforo blanco fuera del contacto del aire especialmente en presencia de catalizadores. Se distingue del fósforo blanco por su poca toxicidad y poca actividad química. El color y

otras propiedades del fósforo rojo dependen del tiempo de calefacción y de la temperatura, creyéndose que el fósforo rojo es esencialmente fósforo violeta impurificado por fósforo escarlata.

El *fósforo escarlata* se obtiene cuando se expone a la luz solar el fósforo blanco disuelto en disulfuro de carbono, evaporando luego el disolvente. Es amorfo y no es tóxico ni soluble.

Finalmente el *fósforo negro* se obtiene calentando el fósforo blanco a 200° C sometido a presiones de 12.000 atmósferas. Es cristalino con estructura en capas, semejante al grafito. Es como éste buen conductor y no es soluble ni tóxico.

El fósforo se obtiene por reducción con carbón de la fosforita (fosfato tricálcico natural), añadiendo sílice para separar el calcio como escoria:

$$2\,(PO_4)_2Ca_3 + 10\,C + 6\,SiO_2 \longrightarrow P_4 + 10\,CO + 6\,SiO_3Ca$$

El fósforo blanco reacciona con casi todos los elementos, muchas veces con gran desprendimiento de energía. Arde en atmósfera de cloro dando PCl_3 y se inflama también en contacto con bromo y iodo. Se inflama también en el aire a temperatura poco mayor que la normal y a temperatura ordinaria en estado de fina división, produciendo anhídrido fosfórico. Fosforece en la obscuridad, fenómeno que se atribuye a la oxidación de sus vapores.

Es, pues, muy reductor, reduciendo al ácido nítrico a vapores nitrosos y al ácido sulfúrico a anhídrido sulfuroso.

ELEMENTOS ANFIGENOS.—El oxígeno encabeza el grupo VIb del sistema periódico o elementos anfígenos, donde se encuentran con él el S, Se, Te y Po.

Dentro del grupo de elementos anfígenos encontramos una variación en sus propiedades semejante a la que tiene lugar entre los halógenos. Así, a medida que aumenta el peso atómico del elemento, aumenta el tamaño de los átomos y de los iones que originan, aumentan los puntos de fusión y de ebullición, los calores de fusión y vaporización, mientras los potenciales de ionización y la electronegatividad decrecen.

La estructura de la última capa electrónica es $ns^2\ np^4$, es decir, que les faltan dos electrones para adquirir estructura de gas noble, por lo que se manifiesta en ellos la tendencia a ganar o compartir electrones para adquirir esa estructura. Sin embargo, la electronegatividad es mucho menor que los halógenos correspondientes y dentro de la familia disminuye, como hemos dicho, con el peso atómico. Sólo el oxígeno es suficientemente electronegativo para dar compuestos binarios de carácter iónico con la mayoría de los metales. Con otros elementos y también las combinaciones de los demás elementos del grupo, contienen enlaces esencialmente covalentes, donde el elemento anfígeno tiene carga formal —2.

Estados de oxidación positivos el oxígeno sólo lo presenta en compuestos que contienen flúor. Los demás pueden tener los estados +4 y +6 y rara vez +2, siendo los enlaces en estos casos covalentes.

OXIGENO.—El oxígeno ordinario está formado por moléculas biatómicas. Dada la estructura electrónica del oxígeno puede suponerse que en ellas los átomos están unidos mediante dos enlaces covalentes ordinarios, es decir, compartiendo cuatro electrones $:\underset{\cdot\cdot}{O}::\underset{\cdot\cdot}{O}:$; sin embargo, hay razones para suponer (carácter paramagnético de la molécula diatómica) que la unión se realiza mediante dos enlaces por tres electrones como se indica en el siguiente esquema $:O:::O:$ De todos modos la unión es sólida y el calor de disociación del oxígeno molecular elevado, por lo que solamente a temperaturas muy elevadas (a 4000 °K un 60 % se halla disociado) o en condiciones muy ricas en energía (descargas eléctricas) se disocia y nunca con rendimiento del 100 %, pues fácilmente vuelve a formar oxígeno molecular dejando entonces energía en libertad.

El oxígeno atómico tiene un poder oxidante elevado.

OZONO.—El ozono es una forma alotrópica del oxígeno cuya densidad de vapor demuestra que su fórmula molecular es O_3. Es un gas azul que al enfriarse se condensa en un líquido también azul y congela en un sólido azul-negro.

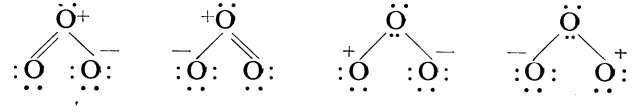
El ozono se obtiene cuando se trata de obtener oxígeno atómico, pues éste se combina con el oxígeno molecular restante:

$$O_2 + O \longrightarrow O_3 + 24{,}6 \text{ Kcal/mol.}$$

Químicamente se caracteriza por su acción oxidante y por su tendencia a transformarse de nuevo en oxígeno ordinario, a veces con violencia explosiva:

$$2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2 + 68{,}9 \text{ Kcal/mol.}$$

La molécula de ozono tiene estructura angular, suponiéndose que existen varias formas resonantes:



El ángulo de la molécula de ozono es de 127° y la distancia de los átomos extremos al central de 1,26 Å.

OXÍGENO TETRATÓMICO.—Los métodos espectroscópicos demuestran la presencia de moléculas O_4 en el oxígeno ordinario, siendo su proporción

apreciable a la temperatura del aire líquido. Parece que estas *moléculas se* forman por unión de dos moléculas ordinarias, mediante fuerzas mayores que las de Vander Waals, pero menores que las producidas por pares electrónicos.

OBTENCION Y PROPIEDADES DEL OXIGENO.—El oxígeno se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido, como se dijo al estudiar el nitrógeno, o por electrólisis del agua acidulada con ácido sulfúrico, al mismo tiempo que el hidrógeno.

A veces se obtiene por descomposición de compuestos oxigenados como el clorato potásico (mezclado con MnO_2 que facilita la descomposición).

$$2\,ClO_3K \longrightarrow 2\,ClK + 3\,O_2$$

Oxida numerosos elementos, muchos de los cuales arden en el aire o en el oxígeno puro, unas veces espontáneamente y otras cuando se inicia la combustión en un punto. También arden en el aire numerosos compuestos de carbono, hidrógeno, etc.

El oxígeno es el elemento más abundante de la naturaleza (casi la mitad del peso de la tierra se debe al oxígeno). Libre forma el aire (23 % en peso) y forma parte de numerosos compuestos de los cuales el más importante es el agua. También forma parte de la materia viva vegetal y animal. Es esencial para los seres vivos que lo necesitan para respirar. En el caso de los animales superiores que respiran por pulmones, el oxígeno forma con la hemoglobina el compuesto lábil, oxihemoglobina, que es el que lleva el oxígeno a las células.

Se emplea en el soplete oxídrico y en la industria del ácido nítrico para la oxidación del amoníaco o del óxido nítrico, así como en otros muchos casos, siempre aprovechando su poder de oxidación.

AZUFRE.—Este elemento tiene la misma estructura electrónica del oxígeno, pero en este caso la mayor tendencia a compartir electrones con otros átomos iguales conduce a la formación de anillos poliatómicos, siendo el más frecuente el de ocho átomos S_8. Esta molécula octoatómica se encuentra en todos los estados físicos del azufre. De los ocho átomos que forman el anillo, cuatro están en un plano y los otros cuatro, alternando, en otro, de manera que los lados del octógono forman zig-zag con ángulos de 105°.

En estado sólido y líquido también existen moléculas de seis y cuatro átomos (S_6 y S_4) de estructura en cadena y en estado de vapor por encima de los 500° C, existen moléculas S_2 que aún se disocian parcialmente alrededor de los 2.000° C.

AZUFRE SÓLIDO.—Las dos formas cristalinas más importantes son el azufre rómbico o azufre α ($S\alpha$) y el monoclino o azufre β ($S\beta$). Estas dos formas son enantiomórficas y se transforman una en otra a temperatura de 95,5°C

(enantiotropía), siendo la forma rómbica estable por debajo de esa temperatura y la monoclina por encima. La transformación $S\alpha \longrightarrow S\beta$ tiene lugar con absorción de calor y con aumento de volumen. La velocidad de esta transformación, lo mismo que la inversa, es muy pequeña, por lo que calentando o enfriando rápidamente se sobrepasa el punto de transformación, subsistiendo la forma primitiva en estado metaestable. El azufre rómbico se obtiene cuando se deja cristalizar una disolución de azufre en sulfuro

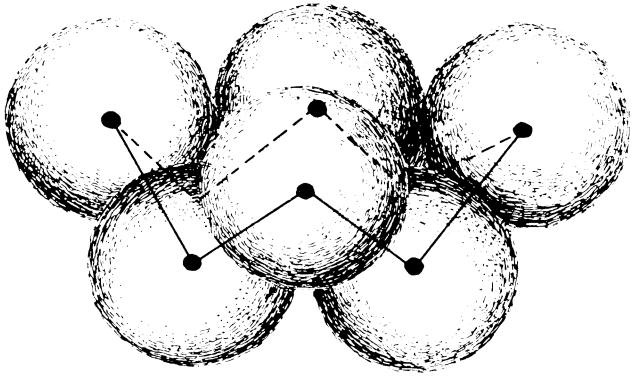


FIGURA 11-1.

de carbono a temperatura ordinaria; el monoclínico se forma cuando se deja solidificar el azufre fundido o cuando se deja cristalizar a temperatura superior a la de transformación a partir de un disolvente como el tolueno.

Existen otras formas de azufre cristalino, pero son menos importantes.

También existen otras formas de azufre amorfo, denominadas $S\lambda$, $S\mu$ y $S\pi$, las cuales están presentes en el azufre líquido.

Si se representa gráficamente la presión de vapor del azufre en función de la temperatura, se obtiene un diagrama como el de la figura 11-2. La rama *ab* representa la curva de presión de vapor del azufre $S\alpha$. El punto *b*, que corresponde a la temperatura 95,5° C, representa el punto de transformación del azufre α en azufre β. El trazo *bc* representa la curva de presión de vapor del azufre β y el punto *c*, el punto de transformación del azufre β en la forma líquida, que tiene lugar a 118,7° C. Las líneas *bf* y *cf* representan puntos que corresponden a presiones y temperaturas en que hay equilibrio entre el azufre α y el β, y entre éste y la fase líquida respectivamente. Por encima de la presión correspondiente al punto *f*, por enfriamiento, se pasaría directamente de líquido a azufre α. El punto *e* corresponde al punto de transformación del azufre α en líquido, es decir, el punto de fusión del $S\alpha$, que tiene lugar a 112,8°, pun-

to que se alcanza cuando se calienta el azufre sólido rápidamente o cuando se enfría el líquido también rápidamente.

AZUFRE LÍQUIDO.—Cuando se calienta el azufre por encima de su punto de fusión se observan unos cambios que demuestran la existencia de otras transformaciones en las moléculas de este elemento.

Primeramente el azufre fundido es muy fluido y de color amarillo claro, pero cuando se sigue calentando el color obscurece y la viscosidad

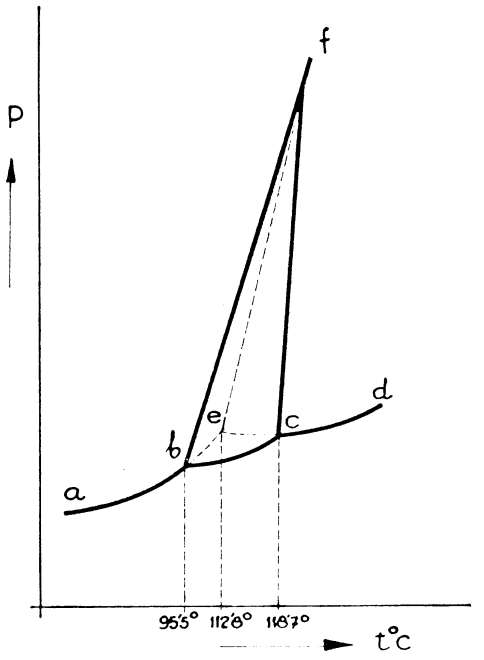


FIGURA 11-2.

aumenta, hasta que a 200° C, la viscosidad es tan grande que puede invertirse la vasija que lo contiene sin que se vierta. Si se sigue calentando, el color se aclara nuevamente y el líquido recobra su movilidad. Estos cambios se atribuyen a la presencia de tres formas de azufre, que se hallan en equilibrio dinámico dependiente de la temperatura. Finalmente, a 444,6° C el azufre hierve y en sus vapores existen moléculas S_8, S_6 y S_2 en distinta proporción según la temperatura.

La forma que se produce al fundir el azufre es la $S\lambda$, que va transformándose en $S\mu$, y cuya proporción crece hasta la temperatura de ebullición. Además también se forma azufre $S\pi$, que alcanza su máxima proporción entre 160 y 200 grados C. La viscosidad observada parece

ser consecuencia de la rotura de anillos S_8 y formación de cadenas, más o menos largas que se entrelazan y dificultan la movilidad del líquido. Parece ser que el azufre λ es S_8, el π es S_4 y el μ es el S_6.

OBTENCION Y APLICACIONES DEL AZUFRE.—El azufre se encuentra libre en la Naturaleza en terrenos volcánicos como Sicilia, Texas y Luisiana (EE. UU.) y en España en Libros (Teruel), y formando importantes minerales como la galena y el cinabrio. Se obtiene de las tierras azufrosas por el método de los calcaroni (Sicilia) o por el método de Frasch (EE. UU.). Desde el punto de vista químico se caracteriza por su carácter electronegativo que le hace unirse directamente con los metales dando sulfuros, los cuales con los ácidos reaccionan desprendiendo sulfuro de hidrógeno.

$$S + Fe \longrightarrow SFe \qquad SFe + 2\,ClH \longrightarrow SH_2 + Cl_2Fe$$

Arde en el aire formando SO_2 y en presencia de catalizadores puede llegar a formar SO_3. También reacciona con los halógenos formando halogenuros de azufre y a elevada temperatura con el carbón formando sulfuro de carbono.

Se emplea para la fabricación de pólvora, para vulcanización del caucho, para la fabricación de sulfamidas y en Agricultura para combatir ciertas plagas del campo.

CAPITULO 12

El enlace metálico

CARACTERES DEL ESTADO METALICO.—Los metales forman un grupo de elementos muy numeroso. Son metales todos los elementos de los grupos secundarios del sistema periódico, los elementos de los tres primeros grupos principales y el estaño y el plomo del cuarto. Algunos elementos como el germanio, antimonio y teluro, tienen, según los casos, propiedades que les sitúan entre los metales o entre los no metales, por lo que parece más oportuno que hablar de metales y no metales, hacerlo de estado metálico y estado no metálico. Los metales tienen características comunes hasta el punto de que (generalmente) se mezclan entre sí sin acción química alguna y muchas veces se encuentran mezclados en la Naturaleza. En algunos casos (metales de las tierras raras) la analogía es tal que sólo recientemente se han podido separar después de intensos trabajos de investigación.

Desde el punto de vista químico, los metales se caracterizan por su bajo potencial de ionización, es decir, por su tendencia a perder uno o varios electrones de valencia formando iones positivos que pueden existir aisladamente (en disoluciones de sales metálicas) o unidos a iones o radicales negativos, formando sales. Un elemento es tanto más metal cuanto menor sea su potencial de ionización, es decir, cuanto más fácilmente pueda convertirse en ion positivo.

Desde el punto de vista físico, los caracteres generales del estado metálico son muy notables.

Todos los metales son buenos conductores del calor y de la electricidad. La conductibilidad eléctrica, que es mayor para los metales monovalentes, y menor para los divalentes, trivalentes, etc., aumenta en todos los casos a medida que la temperatura disminuye, de modo que la resistencia eléctrica de los metales es prácticamente nula en las proximidades del cero absoluto.

Los metales tienen brillo metálico característico y color plateado o grisáceo, salvo el cobre y el oro, que son rojo y amarillo respectivamente, lo que indica que los metales absorben la luz de todos los colores y la vuelven a irradiar seguidamente (cuerpo gris).

Los metales poseen también las propiedades mecánicas conocidas por maleabilidad y ductilidad, las cuales permiten extenderlos en láminas delgadas o en hilos muy finos. Estas propiedades dependen de la facilidad de sus partículas para cambiar de posición unas con relación a otras, aun manteniendo las distancias, bajo la acción de fuerzas deformadoras. A pesar de esta facilidad no pueden separarse fácilmente porque las fuerzas de cohesión, o lo que es lo mismo, las fuerzas de enlace entre sus elementos son muy elevadas y por ello los metales en general presentan gran resistencia a la fractura (tenacidad) a ser rayados (dureza) y poseen elevados puntos de fusión.

Una propiedad relacionada con la ya indicada del bajo potencial de ionización es la de emitir electrones bajo la acción de radiaciones de pequeña longitud de onda (efecto fotoeléctrico) o bajo la acción de elevadas temperaturas (efecto termoiónico). En ambos casos los electrones de valencia del metal son expulsados del mismo al recibir la energía necesaria para su ionización, bien sea en forma de luz o de calor.

LA ESTRUCTURA DEL ESTADO METALICO.—Desde el punto de vista estructural, los metales se caracterizan por estar formados, no por moléculas discretas, sino por partículas asociadas a otras muchas en empaquetamientos densos. Las estructuras halladas son principalmente la red cúbica de caras centradas, la exagonal compacta y la red cúbica centrada en el espacio. En la primera los átomos se disponen en los vértices y en los centros de caras de los cubos elementales; en la segunda, en los vértices y en los centros de las bases de un prisma exagonal mientras otros tres átomos ocupan los centros de tres caras laterales alternadas, y finalmente en la tercera, los átomos ocupan el centro y los vértices del cubo elemental. En los dos primeros casos cada átomo queda rodeado de otros doce átomos iguales, mientras que en el tercero cada átomo queda rodeado de ocho iguales, siendo, pues, el índice de coordinación 12 y 8 respectivamente.

Las densidades resultan elevadas en general, aunque su valor depende del volumen de los átomos o iones, además del tipo de red originada.

Es necesario tener en cuenta que, aunque todas estas propiedades son características del estado metálico, los metales las poseen en grado muy diverso y que algunos elementos poseen unas propiedades metálicas y otras no metálicas, como ya se dijo que sucede con elementos como el germanio, arsénico, antimonio, teluro, etc.

TEORIA DE DRUDE Y LORENTZ DEL ESTADO METALICO. EL GAS ELECTRONICO.—Las primeras ideas útiles sobre la naturaleza de los metales se deben a Drude. La necesidad de admitir la existencia de electrones que podían moverse libremente en el interior de los metales para explicar la conductividad de los mismos, llevó a este investigador a suponer que los metales contenían gran cantidad de electrones capaces de des-

plazarse por entre los espacios que dejaban libres los átomos metálicos de manera semejante a como se mueven las moléculas de un gas ideal. Esta misma hipótesis fue desarrollada luego por Lorentz, según el cual los metales están formados por una red de iones positivos o *restos positivos* entre los que se movían libremente los electrones de valencia de todos los átomos. Así se venía a considerar un metal formado por una red de iones positivos envuelta o sumergida en una nube de electrones libres que formaban lo que se denominaba *gas electrónico*. Estos electrones neutralizaban la carga eléctrica de los restos positivos y perteneciendo al mismo tiempo a todos los átomos, eran los responsables de la unión de los átomos, aunque propiamente no se explicase cómo.

Esta teoría justifica muchas propiedades metálicas. Los nudos de la red metálica ocupados por los restos positivos explicaba la difracción de los rayos X. La movilidad del gas electrónico, la conductibilidad eléctrica e igualmente la opacidad de los metales para la luz, puesto que los electrones libres estarían en condiciones de captar la energía incidente de cualquier longitud de onda, e incluso, cuando la energía absorbida por un electrón fuese suficiente, podría éste saltar del metal, lo que constituye esencialmente el efecto fotoeléctrico y termoiónico.

Sin embargo, esta teoría encontró obstáculos que no pudo salvar. En primer lugar, la teoría prevé que la resistividad de los metales varía proporcionalmente a la temperatura absoluta, mientras que la experiencia demostró que dicha variación era proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta.

En segundo lugar, si realmente existía el gas electrónico, la teoría permitía calcular el calor específico de los metales, que resultaba ser más alto de lo que se encontraba realmente, lo que indicaba que, o bien en el metal había muchos menos electrones libres de lo que se había supuesto o la movilidad de éstos no es total como se creía, sino limitada a determinadas zonas del metal.

TEORIAS MODERNAS DEL ESTADO METALICO.—Modernamente se han aplicado al estudio del estado metálico los métodos de la mecánica ondulatoria, lo que ha dado lugar a dos métodos distintos que no son contrarios, sino más bien complementarios. Estos métodos, semejantes a los que estudiamos en el capítulo anterior de los orbitales moleculares y de los pares electrónicos localizados, son el método de las bandas electrónicas y el método o teoría de Pauling.

MÉTODO DE LAS BANDAS ELECTRÓNICAS.—Consiste en esencia en suponer el cristal metálico como una macromolécula formada ante todo por un esqueleto de iones metálicos, estableciendo los orbitales moleculares y su ordenación energética. Estos orbitales están ocupados por los electrones de valencia de los átomos, estando sometidos a restricciones cuánticas y siéndoles de aplicación el principio de exclusión de Pauli.

La Mecánica ondulatoria establece que el electrón lleva asociada una onda (onda de fase) cuya amplitud viene a ser una medida de la probabilidad de que el electrón se encuentre en un punto determinado del espacio. Además la Mecánica ondulatoria establece también entre la masa del electrón, su velocidad, la constante de Planck y la longitud de la onda de fase, la relación ya conocida

$$mv = \frac{h}{\lambda} = K \cdot h$$

(donde $K = \frac{1}{\lambda}$ es el número de ondas por centímetro) que permite calcular la energía del electrón en función de K. Resulta que

$$E = \frac{h^2}{2m} \cdot K^2$$

ecuación que representada en un sistema de coordenadas, da una gráfica como la de la figura 12-1. Se ve que la energía de un electrón libre puede tomar cualquier valor según los distintos valores de K.

Pero cuando un electrón se encuentra en una celda elemental de un cristal metálico (caja de potencial) es necesario que la longitud de la onda de fase esté en consonancia con las dimensiones de la celda, dentro de la cual ha de tomar la forma de una onda estacionaria. Por ello la energía del electrón debe tomar solamente ciertos valores compatibles con los valores posibles de λ, es decir, que viene cuantificada. En efecto: Para que la onda fase sea estacionaria entre las paredes de la celda elemental de la red cristalina es necesario que la distancia entre éstas a (distancia entre los elementos de la red) sea igual a un número entero de semilongitudes de onda (figura 12-2), es decir, que $n\frac{\lambda}{2} = a$, de donde $K = \frac{n}{2a}$, siendo $n = 1, 2, 3\ldots$ Esto significa que para $K = \pm \frac{1}{2a}$ hay una región de energía prohibida y lo mismo para $K = \pm \frac{2}{2a}$, mientras que para valores de K comprendidos entre $-\frac{1}{2a}$ y $+\frac{1}{2a}$ existe toda una serie de valores posibles de la energía que constituye lo que se de-

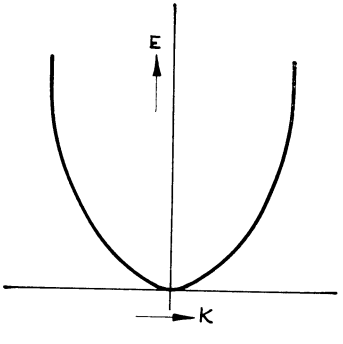


FIGURA 12-1.

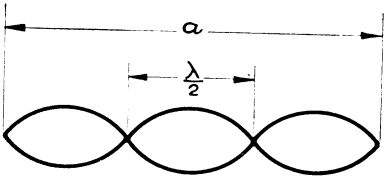


FIGURA 12-2.

nomina una banda (fig. 12-3). En resumen, para los electrones comprendidos en un metal, son posibles una serie continua de valores de energía separados por zonas de energía prohibida. Los estados de energía que forman una banda pueden considerarse como orbitales moleculares extendidos a todo el metal, cada uno de los cuales deriva aproximadamente de la superposición de los orbitales atómicos de todos los átomos, siendo el número total de electrones que tienen cabida en una banda 2N, donde N es el número de orbitales atómicos.

Dentro de una misma banda o zona de Brillouin los electrones pueden saltar de un nivel de energía a otro, siempre que los haya vacantes, por absorción de energía, y como los distintos niveles que forman una banda están sumamente próximos, los electrones en ella se mueven con gran facilidad. Cuando se van llenando los niveles de la banda, la movilidad de los electrones es cada vez menor, pues los más profundos al intentar promocionar a niveles superiores pueden encontrarlos ocupados y cuando

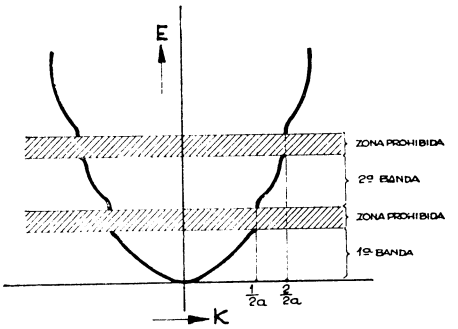


FIGURA 12-3.

todos estuviesen ocupados los electrones no podrían moverse en absoluto, ya que no podrían promocionar a otros niveles de la misma banda y tampoco salir de ella por estar limitada ésta por una zona de energía prohibida. Los electrones de los niveles más altos ocupados en las bandas son, pues, los que pueden moverse y son los que intervienen en la conductividad eléctrica y en el calor específico del metal. La conductividad del metal depende del grado de llenado de las bandas. Cuando el metal queda sometido a un campo eléctrico, se rompe el equilibrio estadístico en que se encontraban sus electrones (tantos promocionan como regresan en el mismo tiempo) y aparece la conductividad. Cuando todos los niveles de la banda están ocupados el material es aislante.

TEORÍA DE PAULING.—Supone que un metal está constituido por una red cuyos nudos están ocupados por los átomos metálicos cuyos electrones de valencia están encargados de realizar los enlaces entre ellos mediante un electrón o por pares electrónicos, los cuales se encuentran en resonancia entre cierto número de posiciones. Este hecho está de acuerdo con las distancias observadas entre los átomos de los metales y con los números de coordinación elevados propios de los mismos que multiplica el número posible de posiciones de los enlaces. Según esta idea el enlace metálico se parece al covalente, pero los electrones que los realizan constituyen un sistema dinámico en resonancia. que nos recuerda el gas electrónico.

Supongamos un metal alcalino, por ejemplo el sodio, cuya estructura electrónica comprende un sólo electrón en su tercera capa. Este electrón se encuentra solo, en un orbital *s*, habiendo en esta misma capa tercera tres orbitales *p* totalmente vacíos. Como los enlaces alrededor del átomo son muy numerosos, admite Pauling que hay una hibridación de orbitales *s* y *p*, originándose cuatro orbitales híbridos del tipo sp^3 dirigidas hacia los cuatro vértices de un tetraedro, que son las que intervienen en la formación de los enlaces metálicos, los cuales resultan de la resonancia entre todas las formas de representar los enlaces. Es de notar que esos cuatro orbitales híbridos sólo disponen de un electrón y por tanto existen orbitales vacantes, lo que es esencial en la teoría del estado metálico.

Cuando se considera un metal alcalinotérreo, se observa que se dispone de dos electrones de valencia, con lo que la densidad electrónica en las regiones de enlace es mayor. La deficiencia electrónica es menor, y por consiguiente es mayor la fuerza del enlace, que depende de la relación n.º de cargas/n.º de enlaces, resultando el metal de mayor dureza y mayor punto de fusión, de menores distancias interatómicas y mayor densidad.

En los casos de metales de transición y otros, donde el número de electrones es mayor, intervienen orbitales *d* y la explicación de los hechos es algo más complicada, saliendo ya del nivel que queremos dar a este capítulo.

LAS ALEACIONES.—Las aleaciones o mezclas de metales tienen un gran interés desde todos los puntos de vista, especialmente desde el punto de vista práctico e industrial. Si los metales resultan imprescindibles en la vida moderna, las aleaciones tienen tales aplicaciones que superan con mucho las de los metales puros.

Las aleaciones se obtienen fundiendo juntos los metales que se quieren alear y dejando luego enfriar la mezcla. Así se obtiene el latón (cobre y cinc), el bronce (cobre y estaño), la aleación de imprenta (antimonio y plomo), aleación de plomeros (estaño y plomo) y otras como el duraluminio, los bronces de aluminio y los aceros.

Las aleaciones presentan propiedades diferentes a sus componentes, tanto en su aspecto físico como en tenacidad, dureza, resistencia a la corrosión y frente a los agentes químicos.

Las propiedades de las aleaciones dependen de su estructura y por ello se modifican parcialmente cuando se estiran, laminan o forjan. Por la misma razón esas propiedades dependen a veces de la velocidad de enfriamiento, pues si se enfrían rápidamente se forman cristales muy finos y si lo hacen lentamente se obtienen cristales mayores.

NATURALEZA DE LAS ALEACIONES.—Generalmente, los metales fundidos son capaces de mezclarse en todas proporciones, pero cuando solidifica, la aleación suele presentar carácter heterogéneo, habiéndose observado tres tipos o clases de aleaciones.

Los tipos de aleaciones son los siguientes:

Aleaciones formadas por *mezclas simples,* en las que los metales cristalizan separadamente, por ser mutuamente insolubles en estado sólido. Es ejemplo de este tipo de aleación las de cobre y plomo.

Aleaciones formadas por *disoluciones sólidas* de un metal en otro, formándose cristales mixtos. Los átomos de uno de los componentes se encuentran en la red cristalina del otro. Dentro de esta clase de aleaciones pueden darse dos subclases; llamadas disoluciones sólidas por substitución y disoluciones sólidas intersticiales. En las primeras, los átomos de uno de los componentes han substituido a otros átomos del otro en su red cristalina. Se comprende perfectamente que esta substitución depende de los radios atómicos de los metales: Cuando son iguales o son muy próximamente iguales la solubilidad es ilimitada, pudiendo obtenerse cristales mixtos de cualquier composición, como sucede con las aleaciones de oro y plata. Las disoluciones sólidas intersticiales están formadas por elementos no metálicos que se sitúan en los intersticios que dejan los átomos metálicos en sus redes. Evidentemente, la posibilidad de formación de tales disoluciones está determinada por la relación de los radios de los componentes, no pudiéndose formar cuando la relación del radio del no metal al radio del metal es superior a 0,59. Son ejemplos los hidruros (intersticiales), nitruros, carburos, etc.

Finalmente, el tercer tipo de aleaciones está formado por aquellas en que se forman *compuestos intermetálicos o fases intermetálicas* de composición bien definida, pero que no guardan relación con las reglas ordinarias de la valencia. Se admite que esas proporciones fijas observadas son las que se necesitan para dar mayor fuerza a los enlaces y para dar mayor estabilidad al cristal.

El hecho de que estos compuestos intermetálicos no se forman por la unión de los átomos metálicos mediante valencias ordinarias, se desprende primeramente de que la relación entre el número de átomos de uno y otro metal no es una relación sencilla ($Cd_{11}K$, $Cu_{31}Sn_8$) y también de que estos compuestos continúan teniendo propiedades típicas metálicas, lo que prueba la no utilización de los electrones de valencia en el sentido que lo hacen los compuestos ordinarios.

Estas fases intermetálicas no se forman en general entre elementos del mismo período del Sistema Periódico y mucho menos entre elementos del mismo subgrupo y se da el caso de que si un elemento se combina con otro, lo hace también con todos los del mismo subgrupo.

TEORIA DE HUME ROTHERY SOBRE LAS FASES BIMETALICAS.—Estudiando sistemáticamente las aleaciones cobre cinc, es decir, los latones, se ha podido comprobar que son posibles varias estructuras cristalinas que sólo dependen de la proporción en que entran sus componentes.

Pero este hecho no es privativo de las aleaciones cobre-cinc, sino que es un fenómeno general.

El cobre tiene una red cristalina de cubos centrados en las caras, y la misma estructura se presenta cuando se añade un poco de cinc, cuyos átomos penetran en la red del cobre formando una disolución sólida simple. A este latón se denomina latón α. Cuando la proporción de cinc aumenta, la configuración cristalina cambia, pasando a ser del tipo de red de cubos centrados, dando lugar al latón β, y si la proporción de cinc crece se obtienen sucesivamente otras dos estructuras cristalinas, que son la de cubos de 52 átomos y la de celdas exagonales de máxima densidad, que son, respectivamente, los latones γ y ϵ. Esta última estructura es la misma que la del cinc puro.

De manera general, cuando se va adicionando un metal B de valencia o número de oxidación mayor a otro de menor valencia A, tiene lugar la formación sucesiva de unas mismas fases intermetálicas. Llamando α y η a las estructuras de los metales de menor y mayor valencia, y β, γ y ϵ, las estructuras de las fases intermetálicas intermedias, ese fenómeno se puede expresar por el esquema:

α	$\longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma \longrightarrow \epsilon \longrightarrow$	η
Metal A	proporción creciente de metal B $\longrightarrow$	Metal B
puro	$\longrightarrow$ proporción creciente de metal A	puro

Hume-Rothery estableció el principio de que todas las fases intermetálicas β cumplen la condición de que en número de electrones de valencia de los dos metales dividido por el número de átomos de la aparente combinación es igual a 3:2, y generalizó la condición a las otras dos fases intermetálicas, estableciendo que para que aparezca la fase β, la γ o la ϵ, es necesario que la relación:

$$R = \frac{\text{N.º de electrones de valencia}}{\text{N.º de átomos enlazados}}$$

valga, respectivamente, 3:2, 21:14 y 7:4.

Estos hechos presentan algunas excepciones, pero son tan generales que requieren una explicación teórica. Esta parece ser que cuando se va aumentando la proporción del metal de más electrones de valencia, va creciendo el número de electrones que han de ir colocándose en una determinada zona de Brillouin, y el cambio de fase intermetálica se produce precisamente para dar mayor cabida a la banda, de manera que los nuevos electrones no hayan de pasar a los niveles de la banda siguiente.

ANALISIS DE ALEACIONES.—Para investigar la composición de una aleación existen diversos métodos, de los cuales los más interesantes son el análisis espectroscópico, el análisis térmico y el análisis metalográfico.

El análisis espectroscópico se funda en que cuando un metal o aleación se usa como electrodo en un arco voltaico, la luz emitida por el arco es característica del metal o metales que forman el electrodo. Analizada esta luz mediante el espectroscopio, se observan las rayas características de cada metal, y por su intensidad se deduce la proporción en que se encuentra cada cual en la aleación.

El *análisis térmico* consiste en el estudio de las curvas de enfriamiento de la aleación mientras solidifica. La separación o transformación de un constituyente cualquiera de la aleación, lleva consigo, en general, la modificación de la curva, y por lo tanto de su estudio puede deducirse la naturaleza de la aleación.

Finalmente el *análisis metalográfico* se realiza pulimentando la superficie de la aleación y tratándola convenientemente por un agente corrosivo, que atacando preferentemente las uniones entre los cristales, permite observar al microscopio la forma de éstos, y atacando desigualmente unos y otros componentes permite su reconocimiento.

Otros métodos empleados son el análisis con rayos X y el análisis de la conductibilidad eléctrica.

CAPITULO 13

Metalurgía. El hierro y el aluminio

METALURGIA Y PROCESOS METALURGICOS.—Se llama metalurgia la parte de la Química que estudia los métodos a seguir para la obtención de los metales a partir de los compuestos que la Naturaleza presenta, así como el de las propiedades de los metales y sus cambios mediante tratamientos o por influencia de otras substancias.

El proceso metalúrgico necesario para obtener un metal depende de sus propiedades y de la naturaleza de los minerales de partida, por lo que cada caso es un problema particular. Sin embargo, pueden agruparse los procesos generales como también se agrupan los minerales por su naturaleza química.

Los minerales o mezclas de minerales de los que se pueden extraer industrialmente y con beneficio los metales reciben el nombre de *menas*. Los minerales que acompañan a las menas y que no son útiles industrialmente se llaman *gangas*.

CONCENTRACIÓN DE MENAS.—Las primeras fases de tratamiento de una mena son puramente mecánicas, y tienen por objeto concentrar o reunir los componentes de interés y prescindir de los que no lo tienen, es decir, separar y concentrar las menas. *Los métodos de concentración más corrientes se basan en la diferente densidad de unos minerales y otros y en las propiedades magnéticas de algunos.* Son el método de flotación y el magnético.

El método de flotación se aplica especialmente a las menas de metales nativos o sulfurados. La mena, finamente pulverizada, se coloca en depósitos de agua a la que se añade un poco de aceite mineral. Cuando se agita violentamente mediante una corriente de aire a presión, las partículas de la mena son llevadas a la superficie en la película de aceite que rodea a a cada burbuja de aire, separándose así de la ganga que queda en el fondo. Como se ve, la flotabilidad, más que una propiedad de la materia, es un fenómeno superficial.

El método magnético se funda en las propiedades magnéticas de algunos minerales. El mineral pulverizado se hace llegar en capa delgada sobre una

cinta mecánica sin fin, al final de la cual una polea magnética retiene unos momentos las partículas de mineral magnético y las deja caer en distinto sitio de donde caen las partículas no magnéticas (fig. 13-1).

Una vez concentrada la mena, se somete al tratamiento adecuado. Los más importantes son:

TOSTACIÓN.—El proceso de tostación se aplica a los minerales sulfurados, y consiste esencialmente en calentarlos fuertemente con acceso libre

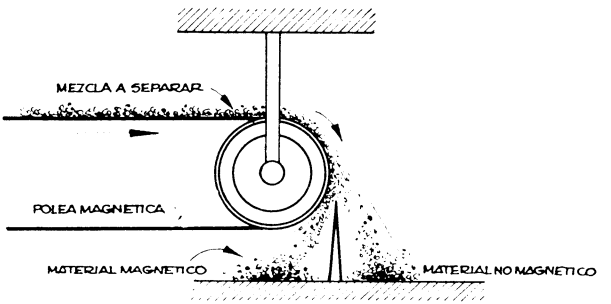


FIGURA 13-1.

de aire. De este modo el azufre se combina con el oxígeno formando anhídrido sulfuroso que se desprende, mientras el metal pasa al estado de óxido:

$$2\,S_2Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + 2\,FeO$$

DESHIDRATACIÓN Y CALCINACIÓN.—Consiste en calentar el mineral sin acceso de aire a temperatura moderada (deshidratación) o a temperatura elevada (calcinación). *La deshidratación* se aplica generalmente a ciertos hidróxidos, que en este proceso pierden agua y se transforman en óxidos, como sucede con la bauxita que es un óxido de aluminio hidratado:

$$Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

La calcinación se aplica a minerales como los carbonatos, que a temperatura muy elevada se descomponen, desprendiendo anhídrido carbónico y dejando óxido metálico:

$$CO_3Ca \longrightarrow CO_2 + CaO$$

REDUCCIÓN.—Los óxidos metálicos obtenidos por los procesos antes citados, o los que se encuentran como tales en la naturaleza, se someten a un proceso de reducción, que consiste en tratarlos a temperatura elevada

por un cuerpo como el carbono, el hidrógeno o el aluminio, que se apodera del oxígeno dejando libre el metal. En cada caso se emplea el reductor más adecuado y más económico.

$$ZnO + C \longrightarrow CO + Zn$$

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr$$

ELECTRÓLISIS.—La electrólisis se aplica a la obtención de muchos metales que se encuentran bajo la forma de sales, verificándose la electrólisis de estas sales disueltas o fundidas. A veces las sales se obtienen por tratamiento químico de los minerales naturales, como sucede a veces con el cobre; cuando éste se encuentra en minerales pobres, se tratan con ácido sulfúrico en presencia de aire que lo disuelve como sulfato de cobre, y se electroliza la disolución.

Así se obtiene el sodio por electrólisis del cloruro sódico o del hidróxido sódico fundidos; el aluminio por electrólisis de la alúmina disuelta en criolita fundida, etc.

La electrólisis se emplea también en gran escala para el refino de los metales, para lo cual el metal impuro se emplea como ánodo soluble y durante la electrólisis se deposita sobre una lámina finísima de metal puro empleada como cátodo. Así se refina el cobre, la plata, el hierro y otros.

EL HIERRO.—De todos los metales, el hierro es, sin duda, el más importante por sus enormes aplicaciones, y es también uno de los primeros metales que supo utilizar el hombre.

Tiene el número atómico 26, y junto con el cobalto y el níquel forma la primera tríada del grupo VIII. Su átomo contiene 26 electrones distribuidos del modo siguiente: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $3d^6$, $4s^2$ y suele actuar como divalente y trivalente, originando los compuestos ferrosos y férricos. Es un elemento abundante en la litósfera, de la que forma el 4,43 por ciento.

Se encuentra raramente libre en algunas pizarras y basaltos y también en grandes masas de origen sidéreo (meteoritos) en Siberia y Groenlandia, junto con algo de cobalto y níquel. Corrientemente se encuentra bajo la forma de sulfuro, óxidos y carbonatos, siendo sus principales minerales la *pirita*, que es un sulfuro de hierro (S_2Fe), la *hematites roja* (óxido férrico Fe_2O_3), la *magnetita* (óxido ferroso-férrico Fe_3O_4), la *limonita* (óxido férrico hidratado $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) y la *siderita* (carbonato de hierro CO_3Fe).

En España se encuentran yacimientos importantes en Bilbao y Santander que se elaboran en los hornos altos de Bilbao, en Teruel (Ojos Negros) que suministran mineral a los hornos altos de Sagunto (Valencia) y también en Vivero (Galicia), Conjuro y Hueneja en el sur de España, y en un futuro próximo los cotos Wagner y Vivaldi (León) que abastecen de mineral a la Empresa Nacional Siderúrgica de Avilés. En total, la producción de mi-

neral de hierro en la Península se eleva a más de 4.000.000 de toneladas, de las que una gran parte se exporta todavía.

Los yacimientos españoles de piritas son importantísimos, y una gran parte de su producción se exporta (2.500.00 Tm.). Las cenizas obtenidas de la tostación de las piritas, que hasta ahora no se empleaban en la obtención del hierro por su contenido en azufre, empiezan ya a utilizarse y se espera puedan cubrir la cuarta parte del consumo de minerales de la Siderúrgica de Avilés.

SIDERURGIA.—El hierro puro tiene poca importancia y escasas aplicaciones, mientras que por el contrario el hierro impuro tiene grandísimo interés en la economía de una nación.

La obtención industrial del hierro se hace hoy día exclusivamente por el procedimiento de los *hornos altos,* en los cuales se emplean preferentemente el óxido de hierro (hematites roja) y en menor proporción los óxidos hidratados, o carbonatos previa deshidratación o calcinación para convertirlos en óxidos. Fundamentalmente el proceso de los hornos altos consiste en la reducción de los óxidos de hierro por el carbón a temperatura elevada, a la que el hierro funde y disuelve cierta cantidad de carbono y otros elementos (Mn, Si, P) que quedan incorporados formando la *fundición o arrabio.*

DESCRIPCIÓN DEL HORNO ALTO.—Los hornos altos deben su nombre a su altura, de unos 30 metros. Están formados por dos troncos de cono unidos por sus bases, recubiertos interiormente por ladrillos refractarios y exteriormente por planchas de hierro, dejando en medio un espacio relleno de cenizas que permiten la dilatación del material refractario. La parte superior, por donde se carga el horno, se llama *tragante;* la más ancha, por donde se unen los dos conos, *vientre,* y la más inferior, donde se reúne el hierro fundido, *crisol.* La parte del horno comprendida entre el tragante y el vientre recibe el nombre de *cuba,* y la comprendida entre el vientre y el crisol, *atalaje.* Por encima del crisol, a todo alrededor del horno, penetran unos tubos o *toberas,* por donde se inyecta durante el proceso aire a presión, previamente calentado en los *recuperadores de calor Cowper.* El crisol tiene un orificio o *piquera,* por donde se extrae a intervalos el hierro fundido, y otro orificio más alto llamado *bigotera* para extraer la escoria (fig. 13-2).

LAS MATERIAS PRIMAS.—Los minerales gruesos se trituran hasta un tamaño de 10 a 60 mm., que servirán para cargar los hornos altos. Los finos (menores de 10 mm.), junto con cenizas de piritas, polvo de tragante, finos de retorno (finos procedentes de la máquina de sinterizar) y polvo de coque, convenientemente humedecidos se someten a un *proceso de sinterización,* mediante el cual se tuestan y aglutinan estos materiales en trozos más o menos grandes. El sinterizado se trocea y criba, y mientras los trozos pequeños y el polvo, vuelven al proceso de sinterización, los trozos mayores de 20 mm. se destinan al alto horno.

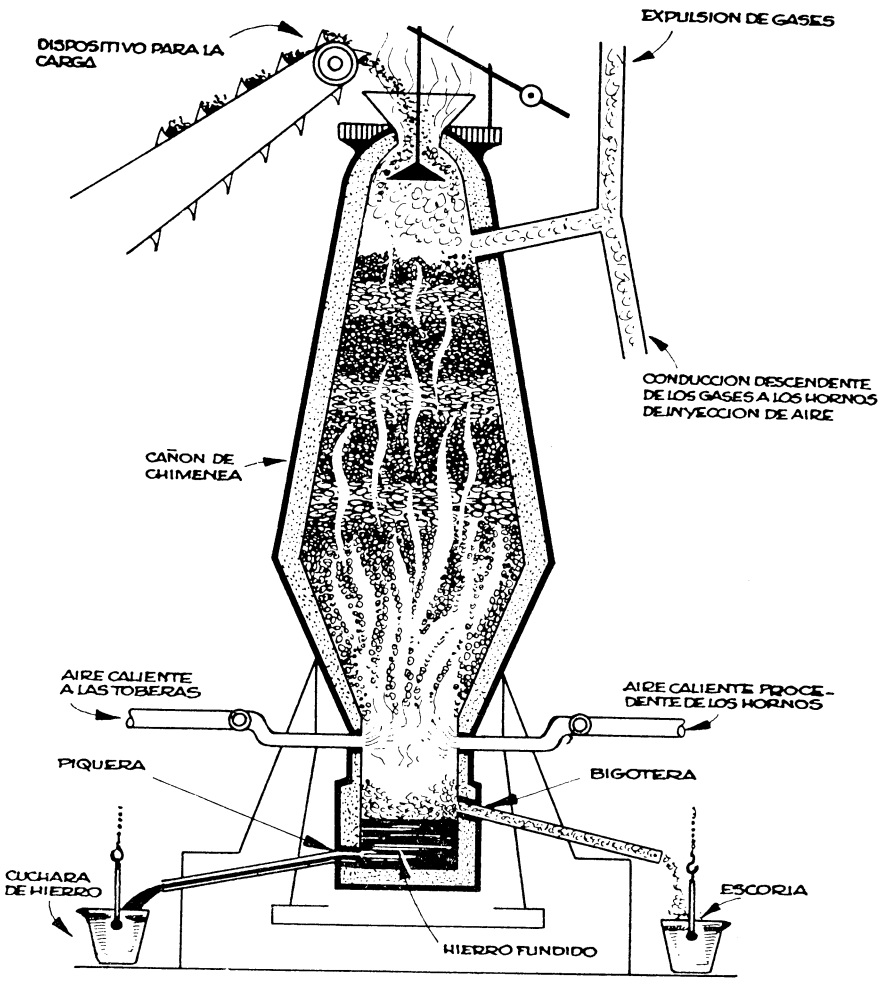


FIGURA 13-2.

Parte esencial de la instalación son los *hornos de coque,* donde la hulla o una mezcla de hullas se transforma en coque, al mismo tiempo que se obtiene gas de hulla y todos los demás subproductos de esta fabricación. El coque obtenido, que debe ser de calidad especial, llamado *coque metalúrgico,* se tritura y criba, separando el polvo y los finos que sirven para el proceso de sinterización, mientras el resto sirve para cargar el alto horno.

La carga del horno alto se realiza por el tragante mediante *vagonetas o skips,* que ascienden sobre raíles con una pendiente de 60°. Tiene lugar por capas alternas de coque y una mezcla de mineral o sinterizados y fundente. (Caliza y dolomía si el mineral contiene sílice y arcilla si contiene sales de calcio). Este tiene por misión formar una escoria fácilmente fusible y ligera que flotará sobre el hierro fundido y lo preservará de su oxidación por el aire que penetra por las toberas. A medida que se va consumiendo la carga, llegan otros skips que rellenan el horno continuamente.

LAS REACCIONES QUÍMICAS EN EL HORNO ALTO.—Una vez encendido el horno por su parte inferior, el aire a presión que penetra por las toberas da lugar a una combustión muy viva del coque y se producen temperaturas de 1.500°. Los gases ascienden y calientan el horno saliendo por el tragante a unos 300°. La carga, a medida que desciende, sufre cambios sucesivos que pueden resumirse así: a) Calentamiento y secado; b) Reducción de los óxidos; c) Fusión incipiente, y d) Fusión total y operaciones finales.

Las reacciones que tienen lugar en el horno alto son complicadas, pero pueden resumirse del modo siguiente:

1. El coque con abundante aire se quema formando CO_2, el cual al atravesar capas de coque al rojo se reduce a CO que es el verdadero reductor:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2; \qquad CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$$

2. El CO reduce sucesivamente los óxidos de hierro, aunque en la zona más baja y de mayor temperatura también el mismo carbón actúa como reductor:

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2;\ Fe_3O_4 + CO \rightarrow FeO + CO_2;\ FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$
$$FeO + C \longrightarrow CO + Fe$$

3. La caliza primeramente se descompone, y el óxido cálcico, junto con la sílice y la alúmina que contiene la ganga del mineral, forma silicato alumínico cálcico, que es la escoria:

$$CaO + SiO_2 + Al_2O_3 \longrightarrow \text{Silicato alumínico cálcico}$$

4. Las impurezas, convertidas previamente en óxidos, son reducidas por el carbón:

$$M_nO_2 + 2\,C \rightarrow M_n + 2\,CO;\ SiO_2 + 2\,C \rightarrow Si + 2\,CO;\ 2\,P_2O_5 + 10\,C \rightarrow P_4 + 10\,CO$$

y quedan incorporadas al hierro fundido.

A los gases que salen por el tragante se les separa el polvo, que se lleva al proceso de sinterización, se les hace pasar por los recuperadores de calor donde ceden su calor que sirve para calentar el aire que se insufla

por las toberas, y una vez limpio y frío se aprovecha como combustible para los motores de las máquinas soplantes, y para calentar los hornos de coque.

El hierro fundido o arrabio que se acumula en el crisol, se deja salir por la *piquera,* y es conducido mediante regueros hechos con arena en el suelo a las *cucharas de arrabio* con las que se lleva al mezclador de hornos de acero o a la instalación de colar lingotes.

La escoria separada durante la sangría del horno, se vierte en pozos de escoria o se granula y transporta mediante cintas a lugares alejados o al mar.

A continuación damos las características resumidas del horno alto número 2 de la Siderúrgica de Avilés, uno de los cuatro que dispone la factoría:

Diámetro de crisol	8,5	m
Altura total	33,5	m
Número de toberas	20	
Capacidad de soplado	150.000	m^3
Producción diaria de arrabio de afino ...	1.660	Tm
Producción anual de arrabio	600.000	Tm
Consumo de cok por Tm de arrabio	0,800	Tm
Consumo diario de cok	1.328	Tm

FUNDICIONES.—El arrabio obtenido en los hornos altos puede contener del 2 al 6 por ciento de carbono y cantidades más o menos grandes de manganeso, silicio, fósforo, azufre, etc.

Cuando contiene más del 2 % de silicio y menos del 0,2 % de manganeso se conoce con el nombre de fundición gris, debido a su color producido por la separación al enfriarse de una parte de carbono en forma de grafito de grano fino. Esta función funde a 1.100° y no reblandece antes de fundir, por lo que no se puede forjar ni soldar por golpe. Es muy fluida y se emplea para fabricar objetos de hierro colado.

Cuando contiene menos del 0,5 % de silicio y más del 4 % de manganeso, resulta la fundición blanca, muy dura, que no adquiere temple y que se emplea especialmente en la fabricación de aceros y hierro dulce.

Se obtienen también *fundiciones especiales* con destinos determinados que contienen cantidades considerables de níquel, cromo, wolframio, etc., y que se obtienen agregando en los hornos altos las cantidades adecuadas de los óxidos correspondientes.

ACERO.—Se llama acero al hierro que contiene como máximo un 2,5 % de carbono y que puede adquirir temple. Funde a unos 1.350° y reblandece antes de fundir, por lo que puede forjarse y soldar por golpe.

El acero es elástico, pero cuando se calienta al rojo y se enfría bruscamente, pierde elasticidad y adquiere gran dureza y se hace frágil. En esto

consiste el *temple*. Si el acero templado se calienta moderadamente hasta 250° pierde la fragilidad y recupera su elasticidad, conservando la dureza. Esta operación se llama *recocido*.

ACEROS ESPECIALES.—Las propiedades del acero se modifican notablemente con la adición de ciertos elementos. Así se obtienen aceros especiales de gran importancia para muchos fines.

El acero que contiene un 36 % de níquel recibe el nombre de *invar*, debido a que apenas se dilata. Sirve para la construcción de instrumentos de medida.

Los *aceros al cromo* con 12 % de este metal resultan inoxidables y se emplean para la fabricación de cuchillos y armas blancas.

Cuando el acero contiene junto con el cromo, wolframio y vanadio posee extraordinaria dureza y tenacidad, y reciben el nombre de *aceros rápidos* porque conservan su dureza por encima de los 500°, mientras que los aceros ordinarios se destemplan ya a 250°. Se emplean especialmente para la fabricación de herramientas.

El acero con 1 a 2 % de silicio, es muy duro y elástico y se emplea en la fabricación de plumas.

EL HIERRO DULCE.—El hierro dulce contiene menos de un 1 % de carbono y también muy escasas impurezas. Funde a temperatura tanto más alta cuanto menos es su contenido en carbono; reblandece antes de fufndir y puede, por tanto, forjarse y soldarse por golpe, pero no admite temple. Es blando, dúctil y maleable, pero carece de elasticidad.

OBTENCION INDUSTRIAL DEL ACERO Y HIERRO DULCE.—Tanto el acero como el hierro dulce se obtienen industrialmente a partir de la fundición o arrabio, eliminando unos elementos y añadiendo otros, cuando así conviene.

Los procedimientos actuales son dos: el de los convertidores Bessemer y el de los hornos Siemens-Martín.

El *convertidor Bessemer* consiste en un recipiente en forma de pera (fig. 13-3), que puede girar alrededor de un eje horizontal para que pueda descargarse fácilmente mediante un movimiento de basculación y se encuentra revestido interiormente por material refractario ácido o básico.

Una vez cargado con el arrabio procedente del horno alto, se hace pasar a través de la masa fundida fuertes corrientes de aire a presión, que llega por unas toberas situadas en el fondo, y el aire oxida el carbono, silicio y manganeso. El calor producido por estas oxidaciones mantiene la masa en fusión y el óxido de carbono se desprende mientras que los restantes óxidos forman escoria con el revestimiento.

Cuando la fundición contiene fósforo, el revestimiento del convertidor debe ser básico (cal o magnesia) y de este modo el anhídrido fosfórico for-

ma con él fosfato cálcico o magnésico, dando lugar a las *escorias Thomas,* que se emplean como abono fosforado.

Para evitar que el acero obtenido sea frágil por contener pequeñas cantidades de óxido de hierro, antes de terminar la operación se añade a la masa fundida una cantidad determinada de hierro con manganeso, el cual reduce el óxido de hierro y forma óxido de manganeso que pasa a la escoria. La operación se da por terminada cuando, observando las llamas que sa-

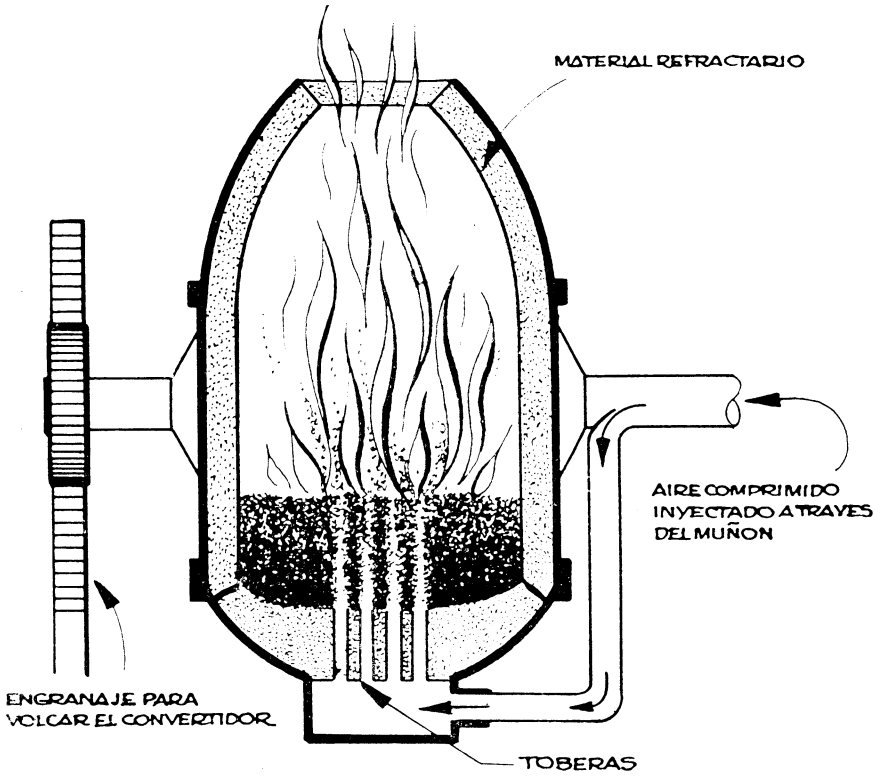


FIGURA 13-3.

len de la boca del convertidor mediante un espectroscopio, no aparecen las rayas verdes características del óxido de carbono, lo que demuestra que el carbono ha sido eliminado, y que la fundición se ha convertido en hierro dulce.

Cuando se quieren obtener acero o bien aceros especiales, se añade al convertidor la cantidad adecuada de hierro con carbono en proporción conocida o de metales que se quieran alear con el hierro.

Los hornos Siemens-Martín son fijos o basculantes de gran capacidad (unas 300 Tm), cuyo suelo está revestido de material refractario ácido o básico según el arrabio a tratar, lo mismo que sucedía en los convertidores de Bessemer.

Los hornos Siemens-Martín se cargan con un 80-60 % de arrabio y un 20-40 % de chatarra de hierro o bien otras veces mineral de hierro y hierro dulce para que la proporción final de carbono sea la deseada. La masa se mantiene caliente mediante mecheros adecuados en los que se quema gas de los hornos de cok o aceites pesados.

Tanto en el caso de los convertidores como en este de los hornos Siemens, el arrabio no procede directamente de los hornos altos, sino de mezcladores de gran capacidad donde se reúnen varias cargas para obtener un material más homogéneo, y por consiguiente, un acero más uniforme.

El proceso de los convertidores es mucho más rápido, pero para obtener aceros finos y de gran calidad se prefiere el sistema de hornos Siemens, en los que la operación, mucho más lenta (diez a doce horas), permite una regulación más perfecta.

Modernamente se obtienen cantidades considerables de hierro dulce y de acero mediante *hornos eléctricos*, con los que se obtienen aceros de composición y propiedades muy constantes, de gran calidad y muy apreciados en la industria.

EL HIERRO PURO.—El hierro puro es de color blanco grisáceo y estructura cristalina. Se conocen del mismo cuatro variedades alotrópicas, de las cuales la estable a temperatura ordinaria es la variedad α. A medida que se eleva la temperatura se transforma sucesivamente en las variedades β (a 768°), γ (a 890°) y δ (a 1.401°). La variedad ordinaria, o hierro α, adquiere propiedades magnéticas bajo la acción de un campo magnético, pero su magnetismo desaparece cuando desaparece el campo magnético a que estaba sometido. En esto se diferencia del hierro dulce, cuyas propiedades magnéticas duran algún tiempo. Es muy tenaz, blando, de densidad 7,88 y punto de fusión 1.528°, pero al rojo reblandece y se deja soldar por golpe o por presión.

Se oxida expuesto a la intemperie sobre todo en presencia de humedad y de gas carbónico, formando orín o herrumbre, y la oxidación continúa a toda la masa por ser poroso el óxido formado. Para protegerle se le recubre de pintura o metales resistentes a la oxidación.

Al rojo descompone el agua, formando óxido ferroso férrico y desprendiendo hidrógeno. Reacciona violentamente con el azufre a temperatura elevada formando sulfuro ferroso. Se disuelve en los ácidos diluidos, como corresponde a su situación en la escala de tensiones, anterior al hidrógeno.

Se alea con el carbono y con el silicio formando carburos y siliciuros, que se encuentran en el hierro técnico.

ALUMINIO. OBTENCION Y PROPIEDADES.—El aluminio es el tercer elemento en orden a su abundancia sobre la corteza terrestre. Fue descubierto por Wöhler reduciendo el cloruro de aluminio mediante potasio metálico, pero sólo ha adquirido importancia recientemente cuando se ha podido obtener económicamente, creciendo su consumo rápidamente.

Es blanco, muy ligero (densidad 2,7), funde fácilmente (658,7° C) y es dúctil y maleable, pudiendo laminarse y forjarse. Es muy buen conductor de la electricidad y para hilos de igual longitud y peso, mejor conductor que el cobre.

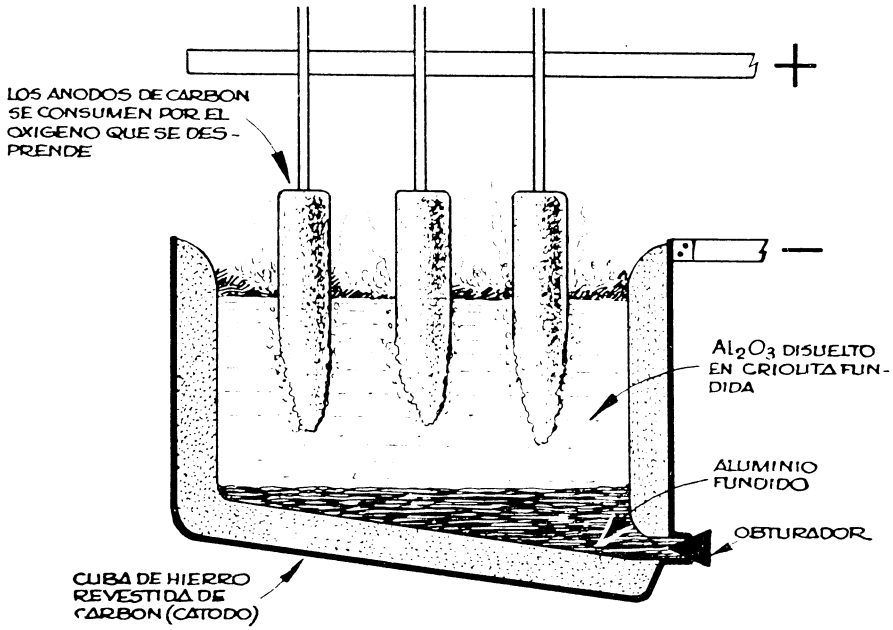


FIGURA 13-4.

Es muy activo, desplazando al hidrógeno de los ácidos y los álcalis, y arde bajo ciertas condiciones en el oxígeno o en el aire. Sin embargo, en condiciones ordinarias no se oxida en el aire, o mejor dicho, lo hace sólo superficialmente, quedando protegido por la finísima capa de óxido formado, debido a su absoluta impermeabilidad. Se disuelve en los ácidos dando sales de aluminio y en los hidróxidos alcalinos dando aluminatos:

$$2\,Al + 6\,ClH \longrightarrow 2\,Cl_3Al + 3\,H_2$$

$$2\,Al + 2\,NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,AlO_2Na + 3\,H_2$$

Sus aleaciones tienen gran importancia por sus propiedades físicas y mecánicas junto con su resistencia a la corrosión. El duraluminio (3 % de cobre, 0,6 % de magnesio y 0,8 % de manganeso) se emplea para la construcción de piezas de aeroplanos y automóviles; el bronce de aluminio (10 % de cobre) es más tenaz, elástico y duro que el acero.

Se obtiene por el procedimiento de Hall y Héroult, que consiste en la electrólisis de la alúmina (Al_2O_3) disuelta en criolita fundida ($AlNa_3F_6$). La cuba es de hierro recubierta interiormente de carbón que hace de cátodo, y se emplean ánodos de carbón y brea que se van consumiendo a medida que avanza la electrólisis (fig. 13-4). Los iones aluminio se depositan en el cátodo y el aluminio fundido se acumula en el fondo de la cuba, mientras en el ánodo se desprende oxígeno que va quemando el electrodo de carbón formando óxido de carbono, quedando la brea fundida formando una capa protectora sobre el metal. El metal se extrae de vez en cuando y se lleva a un mezclador donde se mantiene fundido largo tiempo, pasando luego a la lingotera para la obtención de lingotes.

La alúmina se obtiene a partir de la bauxita, que es un óxido de aluminio hidratado, más o menos puro. Para ello se disuelve la bauxita en hidróxido sódico concentrado y caliente que la disuelve, pero que no ataca el óxido de hierro, que queda como residuo. La disolución se diluye, con lo que precipita el hidróxido de aluminio puro, que por calentamiento se deshidrata dando alúmina pura.

Su carácter fuertemente reductor permite usarlo para la obtención de algunos metales como el cromo y el hierro en estado puro, por reducción de los óxidos de estos metales por aluminio puro, según el método Goldschmidt (aluminotermia). Para ello se mezcla el óxido con polvo de aluminio y se pone en ignición mediante un cebo adecuado:

$$Fe_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow 2\,Fe + Al_2O_3 + 184\ Kcal.$$

obteniéndose el metal fundido en el fondo del crisol.

CAPITULO 14

El equilibrio químico. Ley de las masas

REACCIONES HOMOGENEAS Y HETEROGENEAS.—Recibe el nombre de reacción homogénea aquella que tiene lugar en un conjunto físicamente homogéneo, como son las que se realizan entre gases o entre líquidos o disoluciones miscibles. Se llaman reacciones heterogéneas aquellas que tienen lugar entre substancias que se encuentran en distinto estado de agregación y que están separadas por superficies perfectamente definidas. En este caso se denominan fases cada una de las partes físicamente homogéneas que están separadas de las demás por superficies.

Es ejemplo de reacción homogénea la que tiene lugar entre el cloro y el hidrógeno para formar cloruro de hidrógeno, o la reacción de un alcohol con un ácido para dar lugar a un éster mas agua. Son reacciones heterogéneas la disolución del cinc en un ácido o la descomposición del carbonato cálcico por el calor en óxido cálcico y anhídrido carbónico.

En las dos reacciones homogéneas citadas hay una sola fase; gaseosa en el primer caso y líquida en el segundo. En la primera de las reacciones heterogéneas citadas hay tres fases: una sólida, otra líquida y otra gaseosa, que son respectivamente el cinc, el ácido en disolución y el hidrógeno que se desprende. En la última reacción citada hay otras tres fases, dos sólidas (carbonato cálcico y óxido cálcico) y una gaseosa, el anhídrido carbónico.

TRABAJO Y CALOR EN LAS REACCIONES QUIMICAS.—De todos es conocido el hecho de que cuando reacciona el hidrógeno con el oxígeno para formar agua, se desprende al mismo tiempo gran cantidad de calor, lo mismo que cuando se combina el carbono con el oxígeno para formar anhídrido carbónico. Las reacciones que tienen lugar con desprendimiento de calor reciben el nombre de *reacciones exotérmicas.*

También sabemos que cuando se hace pasar a través de carbón al rojo una corriente de vapor de agua, reaccionan ambos formándose óxido de carbono e hidrógeno, pero el carbón se enfría, lo que demuestra que la reacción tiene lugar con absorción de calor. Las reacciones que tienen

lugar con absorción de calor reciben el nombre de *reacciones endotérmicas.*

Los casos considerados prueban que en las reacciones químicas no sólo tienen lugar cambios de materia sino también de calor o más bien de energía, puesto que otras veces se producen desprendimientos (o absorción) de luz u otras formas de energía. Sucede que cada cuerpo tiene un contenido en energía y cuando las energías propias de los cuerpos de uno y otro miembro de una ecuación química no son iguales, la diferencia se manifiesta mediante un desprendimiento o absorción de energía, generalmente bajo la forma de calor.

Cuando la formación de algún cuerpo supone la realización de trabajo exterior, como por ejemplo, cuando se desprende un gas, o hay variación de volumen, este trabajo realizado supone el consumo de cierta cantidad de energía, que influye en el balance total de energía de la reacción.

Para evaluar el calor desprendido en una reacción química se define el *calor de formación* de una substancia como el número de calorías que acompañan a la formación de una mol de la misma. Así, por ejemplo, cuando se dice que el calor de formación del agua es de 68,3 kilocal. quiere expresarse que cuando se combina el hidrógeno con el oxígeno para formar una mol (18 gr.) de agua, se desprenden al mismo tiempo 68,3 kilocalorías, y la reacción se expresa de una manera completa por la ecuación siguiente:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2 \cdot 68{,}3 \text{ kilocal.}$$

Las ecuaciones en las que se ha de poner de manifiesto desprendimiento o absorción de calor, deben escribirse de modo que el calor figure en el segundo miembro con signo positivo.

LEY DE HESS.—Los cambios de energía en las reacciones químicas se rigen por la ley de Hess que puede enunciarse del modo siguiente:

La cantidad de calor desprendido (o absorbido) en una reacción química para pasar de un estado inicial a un estado final determinado, es independiente del camino seguido en la transformación.

Esta ley se comprende fácilmente con un ejemplo sencillo. Cuando se forma agua, partiendo de hidrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso, ambos a 25° C y una atmósfera de presión para obtener agua líquida a igual temperatura, se desprenden como hemos dicho 68,3 kilocal. por mol de agua formada. Pero si la misma reacción conduce a la formación de vapor de agua a 25° y una atmósfera de presión, se desprende menos calor, debido a que una parte de éste se necesita para transformar una mol de agua líquida a 25° en una mol de agua vapor a igual temperatura. Como este cambio requiere 10,5 kilocal., el calor de formación del agua en el segundo caso es sólo de

$$68{,}3 - 10{,}5 = 57{,}8 \text{ kilocal.}$$

Otro ejemplo sencillo es el de la formación de anhídrido carbónico a partir del carbono con el óxígeno. La ecuación total es:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}5 \text{ kilocal.}$$

Pero si la reacción tiene lugar en dos fases, pasando por la formación intermedia de óxido de carbono, las reacciones se expresan así:

$$C + \tfrac{1}{2} O_2 = CO + 26{,}85 \text{ kilocal.}$$
$$CO + \tfrac{1}{2} O_2 = CO_2 + 67{,}65 \text{ kilocal.}$$

Se observa que la cantidad de calor desprendido en la primera reacción es igual a la suma de los calores desprendidos en las dos segundas, es decir, que el calor desprendido al pasar el carbono a anhídrido carbónico es el mismo, ya se haga directamente o pasando por el estado intermedio de óxido de carbono.

Los cuerpos formados con desprendimiento de calor (exotérmicos) son tanto más estables cuanto mayor es su calor de formación. Los cuerpos endotérmicos son tanto más inestables cuanto mayor es el calor absorbido en su formación.

VELOCIDAD DE UNA REACCION QUIMICA.—Las reacciones químicas tienen lugar unas veces rápidamente, como ocurre en la reacción del sulfato sódico con el cloruro bárico y en la neutralización de una disolución de ácido clorhídrico con otra de hidróxido sódico. Otras, por el contrario, transcurren lentamente, hasta el punto de que podemos medir el tiempo que dura la reacción, cosa que ocurre en la reacción del ácido clorhídrico con el tiosulfato sódico en que se separa azufre:

$$2\,ClH + S_2O_3Na_2 \Longleftrightarrow 2\,ClNa + SO_3H_2 + S$$

o en la descomposición del carbonato cálcico por el calor:

$$CO_3Ca \Longleftrightarrow CaO + CO_2$$

Para comparar la rapidez de unas reacciones con otras, se define la velocidad de una reacción química por la cantidad de substancia transformada en la unidad de tiempo, lo cual se puede expresar en moles por segundo, en gramos por segundo, etc.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCION.—La velocidad con que se verifica una reacción química depende de diversos factores, entre los cuales figura en primer lugar el *grado de división de las substancias reaccionantes*.

En efecto: Una reacción química entre substancias sólidas tiene lugar naturalmente a través de la superficie de contacto de las mismas y ésta será tanto mayor cuanto más finamente estén divididas las substancias reaccionantes y más íntimamente estén mezcladas. El caso más favorable es aquel en que las substancias se encuentran disueltas o en estado gaseoso.

Otro factor que influye en la velocidad de reacción es la *temperatura*. En general la velocidad de una reacción se duplica cuando la temperatura se eleva 10° C. Muchas reacciones cuya velocidad a temperatura ordinaria es despreciable, se verifican rápidamente a temperatura elevada, como sucede con la oxidación del carbón o del hierro. Este hecho se explica fácilmente admitiendo que para que dos moléculas reaccionen es preciso que choquen entre sí y que este choque sea suficientemente enérgico para romper los enlaces entre los átomos de modo que puedan luego reagruparse de distinta forma dando lugar a las nuevas moléculas. El aumento de temperatura facilita la reacción porque aumenta la energía cinética de las moléculas, lo que determina un mayor número de choques y mayor violencia de los mismos.

Muchas reacciones aumentan (o disminuyen) su velocidad en presencia de substancias que, al menos aparentemente, no intervienen en las mismas. Así en la hidrogenación de las grasas, proceso de gran importancia industrial, la reacción se facilita extraordinariamente por la presencia de níquel finísimamente dividido, y la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno que a temperatura ordinaria es sumamente lenta, tiene lugar con rapidez en presencia de platino finamente dividido. Otro caso importante en la industria es la reacción entre el cloruro de hidrógeno y el oxígeno que se acelera por la presencia de cloruro de cobre. Muchas veces las substancias que han producido la aceleración de las reacciones químicas, se recuperan íntegramente después de ellas, aparentemente intactas.

Las substancias que sin intervenir aparentemente en una reacción química tienen la facultad de aumentar (o disminuir) su velocidad, reciben el nombre de *catalizadores* y el fenómeno que determinan recibe el nombre de *catálisis*.

El mecanismo de la catálisis no es bien conocido actualmente. De un modo general los catalizadores pueden dividirse en dos grupos que reciben los nombres de *catalizadores químicos* y *catalizadores de contacto*. Los primeros son aquellos que al parecer reaccionan con alguna de las substancias iniciales formando compuestos intermedios que al descomponerse de nuevo conducen al producto final dejando al catalizador en su estado primitivo. Este parece ser el papel de los vapores de ácido nítrico que catalizan la formación de SO_3 en las cámaras de plomo a partir del SO_2.

Los catalizadores de contacto actúan por su superficie, sobre la que adsorbe moléculas de las substancias reaccionantes, bajo cuya condición reaccionan fácilmente.

Algunas substancias que influyen sobre la velocidad de una reacción retardándola, reciben el nombre de *catalizadores negativos.*

Las substancias que en pequeña cantidad anulan o disminuyen notablemente la actividad de un catalizador, reciben el nombre de *venenos del catalizador.*

REACCIONES REVERSIBLES. EQUILIBRIOS QUIMICOS.—Antes de estudiar otra circunstancia que influye en la velocidad de las reacciones químicas en sistemas homogéneos, conviene recordar lo que se entiende por reacciones reversibles.

Cuando se calienta ioduro de hidrógeno por encima de 180° se observa que este compuesto comienza a descomponerse, lo que se pone de manifiesto porque se observa la aparición de vapores violeta de iodo. Cuando la temperatura llega a 300° un 19 % de ioduro de hidrógeno se halla descompuesto y a los 1.000° el ioduro descompuesto es el 33 %. Pero lo interesante es que partiendo de cantidades equimoleculares de iodo e hidrógeno y sometiendo la mezcla a iguales temperaturas se llega a obtener una mezcla de ioduro de hidrógeno, iodo e hidrógeno en las proporciones antes indicadas. La reacción puede expresarse por la siguiente igualdad:

$$H_2 + I_2 \text{ (vapor)} \rightleftharpoons 2 \text{ HI} + 2{,}5 \text{ Kcal.}$$

donde la doble flecha indica que la reacción puede tener lugar en ambos sentidos, es decir, que calentando HI se puede obtener I_2 y H_2 y también que partiendo de iodo y de hidrógeno se puede obtener HI. La cantidad de calor que figura en el segundo miembro, indica que la reacción en sentido de izquierda a derecha se verifica con desprendimieto de calor, precisamente en proporción de 2,5 kilocalorías por cada dos moles de HI que se forman.

Se llama reacción reversible aquella que puede realizarse en ambas direcciones, es decir, aquella en que los productos formados a partir de los primitivos pueden reaccionar a su vez entre sí para formar éstos.

En el caso citado lo mismo que en otros muchos semejantes, tanto partiendo de las substancias que figuran en un miembro de la ecuación química, como partiendo de los que figuran en el otro, se llega a una misma situación (a una temperatura dada) en la cual permanecen en presencia unos y otros en proporciones fijas, como si la reacción se hubiese detenido. Realmente lo que sucede es que la reacción tiene lugar al mismo tiempo en los dos sentidos y con igual velocidad. Se dice entonces que se ha alcanzado un equilibrio químico.

LEY DE ACCION DE MASAS.—El equilibrio químico puede explicarse fácilmente teniendo en cuenta otra circunstancia que influye en la

velocidad de reacción cuando ésta tiene lugar en sistemas homogéneos, que es la concentración de las substancias reaccionantes.

Sea un sistema homogéneo formado por dos substancias A y B capaces de reaccionar entre sí molécula a molécula para formar las substancias C y D y desprendimiento de Q calorías por cada mol de substancia formada. Suponiendo que la reacción es reversible, las substancias C y D serán capaces de reaccionar molécula a molécula y formar las A y B absorbiendo al mismo tiempo Q calorías, pudiendo expresarse la reacción reversible por la ecuación siguiente:

$$A + B \rightleftharpoons C + D + Q \text{ cal.}$$

Para que reaccionen A y B es necesario que las moléculas de una y otra substancia choquen entre sí con suficiente velocidad y en tales choques puede suceder que los átomos que forman las moléculas se separen y al reagruparse de nuevo lo hagan de distinta forma, originando moléculas de C y D. Es evidente que la cantidad de substancia transformada por unidad de tiempo ha de ser proporcional al número de choques efectuados y éste, naturalmente, es proporcional a la concentración de las substancias reaccionantes, por lo que la cantidad de substancia transformada por unidad de tiempo, esto es, la velocidad de reacción entre A y B, ha de ser proporcional al producto de las concentraciones de ambas especies moleculares. Esto se expresa por la igualdad:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B$$

donde v_1 es la velocidad de reacción, C_A y C_B las concentraciones de A y B, y k_1 una constante de proporcionalidad.

De igual manera, cuando se parte de las substancias C y D reaccionan con una velocidad v_2 que viene dada por:

$$v_2 = k_2 \cdot C_C \cdot C_D$$

siendo C_C y C_D las concentraciones de las substancias C y D y k_2 otra constante de proporcionalidad.

Evidentemente, cuando se da comienzo a la reacción partiendo de las substancias del primer miembro, la única reacción posible es entre A y B, que empezará con una velocidad máxima, puesto que las concentraciones de estas substancias es máxima. Pero a medida que la reacción avanza, esas concentraciones disminuyen mientras que aumentan las de C y D que en el primer instante eran nulas. En consecuencia, la velocidad v_1 disminuye, mientras que la v_2 aumenta, lo que conduce a un estado de equilibrio en que ambas velocidades son iguales y las cuatro substancias se forman con la misma rapidez que desaparecen al reaccionar entre sí. No se trata de un

equilibrio estático, sino dinámico, caracterizado porque en él las reacciones en ambos sentidos tienen lugar con igual velocidad.

Si alcanzado el equilibrio, las concentraciones de las substancias presentes son [A] [B] [C] y [D] se verificará que:

$$v_1 = v_2 \qquad \text{o sea que:} \qquad k_1\,[A]\cdot[B] = k_2\,[C]\,[D]$$

de donde:

$$\frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = K_c$$

siendo K_c una constante llamada *constante de equilibrio* que representa el cociente $\frac{k_1}{k_2}$ de los dos coeficientes de velocidad, a la temperatura a que se opera.

La ecuación anterior expresa la llamada *Ley de las masas,* que puede enunciarse diciendo:

Cuando en una reacción química reversible se alcanza el estado de equilibrio a una temperatura dada, el producto de las concentraciones de las substancias que figuran en el segundo miembro de la ecuación, dividido por el producto de las concentraciones de las substancias del primero, es una constante cuyo valor depende de la temperatura del equilibrio.

La ecuación química se ha de escribir de manera que se desprenda calor en el sentido de izquierda a derecha.

Cuando en la ecuación química las fórmulas que figuran en ella están afectadas de coeficientes, éstos figuran como exponentes de las concentraciones respectivas en la expresión de la ley de las masas. Así, para una reacción química cuya ecuación fuese:

$$mA + nB \Longleftrightarrow pC + qD + Q \text{ calorías}$$

la ley de las masas tomaría la expresión:

$$\frac{[C]^p\cdot[D]^q}{[A]^m\cdot[B]^n} = K_c$$

Cuando las reacciones químicas se realizan en fase líquida las concentraciones se suelen expresar en moles por litro. Cuando tienen lugar en fase gaseosa, es decir, entre gases, la concentración puede expresarse del mismo modo, pero es más cómodo sustituir las concentraciones por las presiones parciales de los gases, que son proporcionales a aquéllas y entonces la ley de las masas toma la expresión siguiente:

$$\frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^m \cdot P_B^n} = K_p$$

donde P_A P_B P_C y P_D representan respectivamente las presiones parciales de las substancias A, B, C y D y donde K_p es una nueva constante de equilibrio, cuyo valor no siempre coincide con el de K_c. Ambas constantes son iguales cuando no hay variación en el número de moléculas durante la reacción.

PRINCIPIO DE LE CHATELIER. SU APLICACION A LOS EQUILIBRIOS QUIMICOS.—El principio de Le Chatelier constituye una generalización de gran importancia, puesto que se aplica a todos los sistemas en equilibrio (físicos o químicos) y por tanto a los equilibrios químicos que acabamos de estudiar. Permite prever, al menos cualitativamente, el efecto que puede ejercer sobre un equilibrio la modificación de alguno de los factores de que dependa.

El principio de Le Chatelier puede expresarse diciendo:

Si a un sistema en equilibrio se aplica una "fuerza", tiende a modificarse de forma que disminuya o anule el efecto de dicha fuerza.

La palabra "fuerza" tiene aquí un sentido amplio para incluir todos los cambios de los factores de los que pueda depender el equilibrio, como son la presión, la temperatura y concentraciones de las substancias reaccionantes.

Si en el equilibrio químico

$$A + B \rightleftharpoons C + D + Q \text{ cal.}$$

aumentamos, por ejemplo, la concentración de A, añadiendo una vez alcanzado una cantidad adicional de dicha substancia, habremos roto el equilibrio, puesto que en la ecuación

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K_c$$

ha aumentado el denominador del primer miembro, y ya hemos dicho que K_c es constante mientras no cambia la temperatura. Para recuperar el equilibrio, se han de producir modificaciones en las concentraciones de las substancias reaccionantes de manera que el cociente que forma el primer miembro vuelva a tener el valor primitivo y para ello tiene que aumentar la concentración de C y D disminuyendo las de A y B, hasta que la fracción vuelva a ser igual a K_c. Esto equivale a decir que al aumentar la concentración de A el equilibrio se desplaza en sentido de izquierda a derecha aumentando las cantidades de C y D. Si en lugar de aumentar A ha-

cemos aumentar C o D, el equilibrio se desplazará de derecha a izquierda, es decir, hacia la formación de A y B, de forma que en la expresión de la ley de las masas aumente el denominador y se restablezca el valor de la fracción igual a K_c. Se reconoce que aumentar la concentración de una cualquiera de las substancias reaccionantes es introducir en el equilibrio una "fuerza" que actúa en sentido del miembro en que se encuentra la concentración modificada al otro, bajo la cual el equilibrio cede y se desplaza para anular la modificación que se quiere introducir.

Cuando la reacción tiene lugar entre gases y el número de moléculas que figura en un miembro de la ecuación química es diferente del que figura en el otro, la presión influye en el equilibrio químico, siendo una "fuerza" que hace desplazarse el mismo en un sentido determinado.

Así, por ejemplo, en la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno para la formación de amoníaco, que es un proceso de enorme importancia industrial, cuya ecuación química es:

$$3\,H_2 + N_2 \Longleftrightarrow 2\,NH_3 + 21{,}88 \text{ kilocal.}$$

se observa que tres volúmenes de hidrógeno se combinan con uno de nitrógeno para dar dos volúmenes de amoníaco, es decir, que de un total de cuatro volúmenes de gas se obtienen dos después de la reacción. Si la mezcla gaseosa se somete a un aumento de presión el equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco, puesto que de acuerdo con la ley de Le Chatelier, la formación de amoníaco tiende a disminuir la presión que es la "fuerza" que hemos introducido. Cuanto mayor sea la presión, mayor será el rendimiento en este proceso.

Finalmente también la temperatura influye sobre el equilibrio químico. En efecto, si se da calor a un sistema en equilibrio y la temperatura aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido en que se absorba calor para que la temperatura suba menos de lo que subiría en otro caso. Así, por ejemplo, en la misma reacción anterior la elevación de temperatura disminuye el rendimiento.

APLICACION DE LA LEY DE LAS MASAS A LOS SISTEMAS HETEROGENEOS.—La ley de las masas se aplica en primer lugar a los sistemas homogéneos como hemos visto en lo que antecede. Sin embargo, puede aplicarse también a sistemas heterogéneos como vamos a ver ahora.

La descomposición de los óxidos por el calor es un caso interesante de equilibrio heterogéneo que nos servirá de ejemplo.

Sea la descomposición del bióxido de bario que se expresa por:

$$2\,BaO + O_2 \Longleftrightarrow 2\,BaO_2 + \text{cal.}$$

Se trata de un sistema heterogéneo donde hay dos cuerpos sólidos y uno

gaseoso. Sin embargo, nada nos impide suponer que en el espacio gaseoso sobre los cuerpos reaccionantes, por poco volátiles que éstos sean, se encuentran moléculas de todos ellos (vapores) entre los cuales existe un equilibrio al que se puede aplicar la ley de las masas, ya que formarían un sistema homogéneo. La ley de las masas se expresaría entonces así:

$$\frac{P^2_{BaO} \cdot P_{O_2}}{P^2_{BaO_2}} = K_p$$

Ahora bien, las presiones parciales del BaO y del BaO_2 no pueden tomar valores cualesquiera, sino por el contrario, a cada temperatura corresponde una presión característica para cada uno de ellos, de manera semejante como a cada temperatura corresponde una presión de vapor de un líquido. Por consiguiente, si P^2_{BaO} y $P^2_{BaO_2}$ son constantes, se pueden pasar en la igualdad anterior al segundo miembro y quedará:

$$P_{O_2} = \frac{K_p \cdot P^2_{BaO_2}}{P^2_{BaO}}$$

Como el segundo miembro de esta igualdad es, pues, constante se tiene:

$$P_{O_2} = \text{Cte.}$$

Esto significa que en la descomposición del peróxido de bario, a cada temperatura corresponde una presión determinada de oxígeno que recibe el nombre de presión de descomposición. Si se calienta este cuerpo en recinto cerrado y vacío, se desprende oxígeno hasta que su presión alcanza el valor que corresponde a la temperatura a que se opera, en cuyo momento se establece el equilibrio. Si entonces se saca parte del oxígeno formado y disminuye la presión gaseosa, continúa la descomposición del peróxido que trata así de restablecer las condiciones de equilibrio.

CAPITULO 15

Teoría de la ionización. Electrolisis

TEORIA DE LA IONIZACION.—Desde muy antiguo se sabía que el descenso de la tensión de vapor de las disoluciones acuosas de ácidos bases y sales, es mayor de lo que se puede calcular teóricamente de acuerdo con la ley de Raoult, y también como consecuencia, los pesos moleculares de estas substancias determinados por crioscopia o ebulloscopia resultaban más altos que los valores encontrados por otros medios. Todo sucede como si el número de partículas disueltas fuese mayor que el número de moléculas del ácido, la base o la sal puestas en el agua.

También es sabido de antiguo que esas mismas disoluciones acuosas de ácidos bases y sales conducen la corriente eléctrica, si bien ellas se alteran al paso de la corriente, por lo que recibieron el nombre de conductores de segunda especie o electrolitos, para distinguirlos de los metales que no se alteran al paso de la corriente y que se llamaron conductores de primera clase.

Para explicar estos hechos principalmente, el químico sueco Svante Arrhenius dio a conocer su hipótesis iónica o teoría de la ionización que entonces representó un gran mérito, debido a que no se conocía la estructura eléctrica de la materia ni se atribuía a la electricidad naturaleza discontinua, y hoy es una consecuencia de la estructura eléctrica de los átomos.

Según la teoría de la ionización:

1.° Cuando se disuelve en agua un electrolito (ácido base o sal) cierto número de sus moléculas se escinden en partes cargadas eléctricamente con electricidades opuestas llamadas *iones*. Los iones son por tanto átomos o grupos de átomos dotados de cargas eléctricas.

2.° Siendo la molécula antes de disociarse eléctricamente neutra, el número de cargas positivas y negativas que tienen los iones que proceden de una molécula tienen que ser iguales y la disolución contiene iones positivos y negativos en cantidades equivalentes, por lo que sigue siendo eléctricamente neutra. Así, el cloruro sódico y el nitrato de plata se disocian según las siguientes ecuaciones:

$$ClNa = Cl^- + Na^+ \qquad NO_3Ag = NO_3^- + Ag^+$$

3.° Los iones se comportan con independencia mutua y de las moléculas que quedan sin disociar y tienen propiedades peculiares distintas de los mismos átomos o radicales desprovistos de cargas eléctricas. Es decir, que en la disolución de cloruro sódico hay iones sodio e iones cloro, pero ni unos ni otros tienen las propiedades de los átomos neutros, lo cual explica que los iones sodio no reaccionen con el agua como lo haría el sodio metálico y que los iones cloro no se desprendan en estado de gas como lo haría el cloro ordinario.

4.° Existe un equilibrio dinámico entre las moléculas sin disociar y sus iones cuya posición depende de la naturaleza del electrolito, de su concentración, de la temperatura e incluso de la presencia de otras substancias. Este equilibrio puede expresarse de una manera general por la siguiente ecuación:

$$AC \rightleftharpoons A^- + C^+$$

que expresa que las moléculas del electrolito AC se disocian en iones negativos A^- e iones positivos C^+, y el equilibrio significa que cuando se llega a él, el mismo número de moléculas que se disocian se recombinan en igual tiempo, es decir, que la velocidad de disociación y la velocidad de recombinación de los iones formados son iguales.

Se denomina grado de disociación α de un electrolito a la relación o cociente entre el número de moléculas disociadas y el número total de moléculas de electrolito presentes, es decir, que el grado de disociación expresa el tanto por ciento de moléculas disociadas.

En realidad la conductibilidad eléctrica no es exclusiva de las disoluciones acuosas de los ácidos bases y sales. Muchas sales, como el cloruro sódico, conducen la electricidad en estado de fusión, lo cual se explica hoy perfectamente recordando que estas sales contienen los iones ya formados en sus redes cristalinas, los cuales adquieren libertad de movimiento al fundir.

ELECTROLISIS. PROCESOS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS.—La hipótesis de Arrhenius daba cabal explicación a muchos fenómenos que no la tenían anteriormente, especialmente la conductibilidad de los electrolitos.

De acuerdo con la teoría de la disociación electrolítica, la disolución de un electrolito contiene, junto con las moléculas no disociadas, cierto número de iones positivos y negativos en completo desorden, es decir, sometidos a la agitación térmica de las moléculas del disolvente agua.

Cuando en el electrolito se introducen dos electrodos o conductores metálicos, que supondremos de platino, y se conectan a los polos de un generador de corriente continua, uno queda cargado positivamente (ánodo) y otro negativamente (cátodo). Inmediatamente el electrodo positivo atrae a los iones negativos y el electrodo negativo atrae a los positivos, de modo que unos y otros se encaminan al electrodo correspondiente.

Cuando los iones llegan a ponerse en contacto con su electrodo neutra-

lizan sus cargas y se convierten en átomos o radicales libres, comportándose entonces de la manera que les corresponda. Así, cuando el electrolito es el cloruro de cobre, los iones cloro se dirigen al ánodo y los iones cobre al cátodo, donde se neutralizan cediendo o tomando electrones, según las ecuaciones siguientes:

$$2\,Cl^- - 2 \text{ electrones} \longrightarrow 2\,Cl = Cl_2$$
$$Cu^{++} + 2 \text{ electrones} \longrightarrow Cu$$

Los átomos de cloro se reúnen en moléculas biatómicas de cloro que, por ser un gas poco soluble, se va desprendiendo en forma de burbujas. Los átomos de cobre se depositan insolubles sobre el electrodo de platino recubriéndolo de una capa de este metal.

La descarga de los iones constituyen el proceso o reacción primaria.

Pero en muchos casos los átomos o radicales liberados no quedan en el estado en que fueron producidos, sino que por el contrario intervienen en otras reacciones o procesos secundarios más o menos complicados. Así, por ejemplo, cuando la corriente atraviesa una disolución de hidróxido sódico, que se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

los iones positivos de sodio se dirigen al electrodo negativo mientras los iones negativos oxidrilo se dirigen al electrodo positivo, descargándose unos y otros:

$$Na^+ + 1 \text{ electrón} \longrightarrow Na$$
$$OH^- - 1 \text{ electrón} \longrightarrow OH$$

Pero los átomos de sodio libres reaccionan con el agua como lo hace el sodio metálico, dando lugar a una reacción química o proceso secundario, en la que se desprende hidrógeno y se forma hidróxido sódico que queda disuelto:

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2\uparrow$$

Al mismo tiempo los radicales oxidrilo reaccionan entre sí y desprenden oxígeno:

$$2\,OH \longrightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2\uparrow$$

Por esto, en la electrólisis del hidróxido sódico se desprende hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo, pero estos elementos se producen mediante procesos secundarios subsiguientes a la descarga de los iones sodio y oxhidrilo.

Otro ejemplo puede ser la obtención electrolítica de persulfatos.

Como se ve por lo expuesto, la corriente en los electrolitos produce un transporte de materia (iones), mientras que en los conductores metálicos, o

en la corriente negativa en los gases enrarecidos, no hay transporte de materia, sino desplazamiento de electrones libres.

También hay que notar que en la electrólisis los electrones no circulan tampoco a través del electrolito (únicamente los iones), de modo que pueden aislarse los espacios anódico y catódico sin que el fenómeno se interrumpa. Ahora bien, para mantener la neutralidad eléctrica y para que la corriente eléctrica circule normalmente hay que admitir que tantos electrones como llegan al electrolito por el cátodo salen de ella por el ánodo.

LEYES DE FARADAY.—La electrólisis había sido estudiada detenidamente por Faraday que había enunciado las leyes por las que se rige este fenómeno. Estas leyes se explican fácilmente de acuerdo con la teoría de Arrhenius; son dos, y pueden enunciarse del siguiente modo:

1.° Las cantidades de substancias depositadas en los electrodos son proporcionales a la cantidad de electricidad que circula por el electrolito.

2.° Si una misma cantidad de electricidad atraviesa distintas cubas electrolíticas, que contienen diferentes electrolitos, las cantidades de las substancias depositadas sobre los electrodos son proporcionales a sus equivalentes químicos.

La interpretación es sencilla: Una cantidad de electricidad equivale a cierto número de electrones; el número de iones depositados al paso de la corriente ha de ser proporcional al número de electrones llegados al electrolito y por tanto a la cantidad de electricidad que le atravesó. También, por tanto, será proporcional a la intensidad de la corriente eléctrica y al tiempo durante el cual circula.

Por otra parte, si una misma cantidad de electricidad atraviesa sucesivamente tres cubas conteniendo iones plata (Ag^{+}), iones cúpricos (Cu^{++}) e iones aluminio (Al^{+++}), es evidente que si en la primera se depositan N átomos de plata, en la segunda se depositarán N/2 átomos de cobre y en la tercera N/3 átomos de aluminio, cantidades que están en la misma proporción que sus equivalentes químicos. (El equivalente químico de un elemento es igual a su peso atómico dividido por su valencia o número de oxidación.)

Cuidadosas determinaciones han permitido averiguar la cantidad de electricidad que se necesita para depositar un equivalente gramo de un elemento cualquiera, valor que recibe el nombre de número de Faraday. Este número es 96.500 coulombs.

Si P es el peso atómico o molecular del ion depositado, n es su valencia, q la cantidad de electricidad que atraviesa la cuba electrolítica expresado en coulombs y p la cantidad de ion depositado expresado en gramos, se puede escribir la siguiente proporción:

$$\frac{p}{P/n} = \frac{q}{96500} \quad \text{de donde:} \quad p = \frac{P/n}{96500} \cdot q$$

La cantidad $\frac{P/n}{96500}$, que es la cantidad del ion que se deposita al pasar por el electrolito un coulomb de electricidad, se denomina *equivalente electroquímico,* con lo que la expresión últimamente obtenida se puede escribir:

$$p = e \cdot q = e \cdot I \cdot t$$

es decir, que la cantidad de ion depositada es proporcional a la intensidad de la corriente y al tiempo que circula, siendo *e* la constante de proporcionalidad.

Para la plata, el equivalente electroquímico vale 1,118 mgr, lo que permite dar una definición electroquímica del coulomb. El coulomb es la cantidad de electricidad que al pasar por una disolución de nitrato de plata deposita sobre el cátodo 1,118 mgr de plata.

CONDUCTIVIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS. —En todo lo anterior hemos visto que los electrolitos conducen la corriente eléctrica. Sin embago, no todos lo hacen con la misma facilidad, es decir, no todos tienen la misma conductividad.

Cuando la electrólisis tiene lugar a través de un cilindro de líquido de l cm de longitud y S cm^2 de sección, su resistencia eléctrica es:

$$r = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

donde ρ es la resistividad o resistencia específica del electrolito, que puede definirse como la resistencia eléctrica que opone al paso de la corriente una

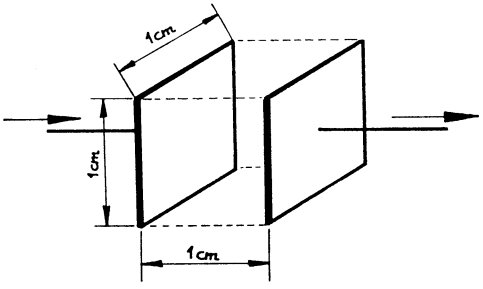


FIGURA 15-1.

columna de electrolito de un cm de longitud y un cm^2 de sección (fig. 15-1).

Se llama *conductividad específica* de un electrolito al valor inverso de ρ, es decir, que designándolo por κ se tiene:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{r \cdot S} \text{ ohmios}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

La conductividad específica de un electrolito viene a dar una medida de la facilidad del mismo para conducir la corriente eléctrica, siendo por tanto una magnitud característica de cada electrolito. Su valor para distintos electrolitos fue determinada por Kohlrausch que encontró que:

La conductividad específica de los electrolitos aumenta con la concentración del mismo y con su temperatura.

Esta conclusión es lógica de acuerdo con lo que sabemos, pues a medida que aumenta la concentración del electrolito aumenta la cantidad de iones que pueden transportar corriente (mayor cantidad de iones dispuestos a depositarse sobre los electrodos) y conforme aumenta la temperatura de un líquido disminuye su viscosidad (resistencia interior al desplazamiento de los iones) y aumenta la agitación térmica, todo lo cual facilita el movimiento de los iones y su descarga sobre los electrodos.

CONDUCTIVIDAD MOLAR.—Para relacionar la conductividad de las disoluciones electrolíticas con el peso molecular del electrolito, introdujo Kohlrausch el concepto de conductividad molar.

Se llama *conductividad molar* de un electrolito la conductividad que se obtendría tomando dos electrodos situados a un centímetro de distancia y con una superficie tal, que entre ellos hubiera una mol de electrolito disuelto (fig. 15-2). Se representa por Λ_v, donde el subíndice v expresa el volumen en centímetros cúbicos que contiene una mol de electrolito, que numéricamente será igual al número de cm^2 del electrodo según la definición dada.

Naturalmente para hallar Λ_v no es necesario disponer de electrodos del tamaño que se desprende de la definición, sino que su valor se deduce del valor de la conductividad específica κ. En efecto, si cuando los electrodos tienen una superficie de 1 cm^2, la conductividad del electrolito es κ, cuando sea v centímetros cuadrados será v veces mayor, es decir, que:

$$\Lambda_v = \kappa \cdot v$$

Ahora bien, recordando el concepto de molaridad (número de moles que hay en 1.000 cm^3 de disolución) y que en v cm^3 hay, según hemos dicho, una mol de electrolito, puede establecerse la siguiente proporción:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ mol.} & v \text{ cm}^3 \\ m \text{ moles} & 1000 \text{ cm}^3 \end{array}$$

de donde $v = 1000/m$ que sustituido en la fórmula anterior nos da:

$$\Lambda_v = \kappa \cdot \frac{1000}{m} \text{ ohmios}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

siendo κ la conductividad específica del electrolito y m su molaridad.

Si se determina el valor de Λ_v para disoluciones de diversos electrolitos a distintas temperaturas y a concentraciones diversas, se observa que para cada electrolito la conductividad molecular aumenta con la temperatura (lo mismo que sucedía con la conductividad específica) y disminuye con la concentración, contrariamente a lo que ocurría con la conductividad específica.

La explicación de estos hechos es también sencilla. El aumento de Λ_v con la temperatura se debe a la disminución de la viscosidad del líquido y por tanto a la mayor facilidad de movimiento de los iones. El aumento de la

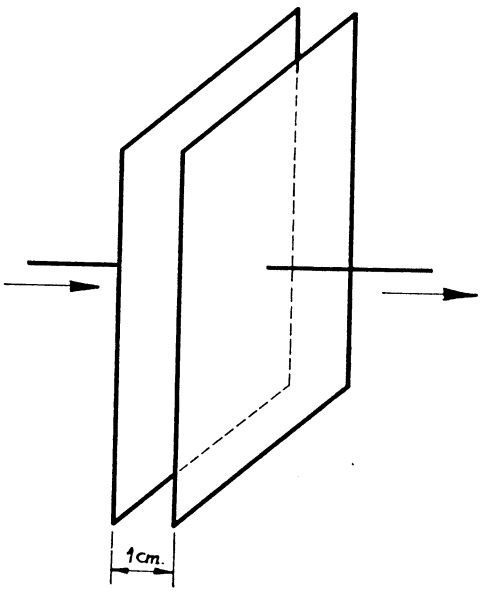


FIGURA 15-2.

conductividad molecular a medida que la disolución se hace más diluida, se explica de acuerdo con el cuarto postulado de la teoría de Arrhenius, según el cual existe un equilibrio entre las moléculas no ionizadas y los iones formados, que expresamos por:

$$AC \rightleftharpoons A^- + C^+$$

Cuando se diluye la disolución los iones se separan y es cada vez menos probable que se encuentren los iones de distinto signo para formar de nuevo la molécula entera; por consiguiente disminuye la velocidad de recombinación y el equilibrio se desplaza en sentido de izquierda a derecha.

La conductividad molar aumenta con la dilución porque aumenta el número de iones presentes en disposición de tomar parte en el transporte de la electricidad, y alcanzará su valor máximo cuando todas las moléculas se encuentren disociadas en iones, lo que ocurre, según Arrhenius, cuando la disolución esté infinitamente diluida (fig. 15-3).

La conductividad molecular a dilución infinita o conductividad límite, se representa por Λ_∞. Su valor es muy difícil de calcular directamente, pues

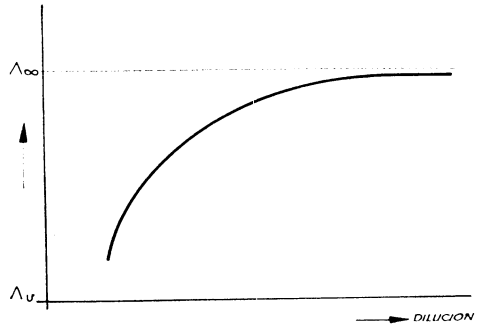


FIGURA 15-3.

es muy difícil medir κ cuando la disolución es muy diluida, pero se calcula mediante una cuidadosa extrapolación a partir de los valores de Λ_v.

Como tanto Λ_v como Λ_∞ tienen que ser proporcionales al número de iones presentes, el cociente Λ_v/Λ_∞ debe ser igual al cociente entre el número de moléculas disociadas y el número total de moléculas, por lo que si es cierta la hipótesis de Arrhenius, puede calcularse el grado de disociación de un electrolito a partir de los datos de conductividad por el cociente

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$$

En realidad, como veremos después, esto no es cierto mas que en ciertos casos.

COMPROBACIONES CUANTITATIVAS DE LA TEORIA DE ARRHENIUS.—La teoría de Arrhenius explica cualitativamente, como hemos visto, cierto número de hechos que antes no tenían explicación. Sin embargo, para juzgar de su precisión debe comprobarse si la teoría da una explicación cuantitativa de los hechos que son susceptibles de medida.

Esto puede hacerse especialmente de dos maneras: a) Comparando el grado de disociación de los electrolitos hallado a partir de los datos de con-

ductividad ($\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$) y encontrado midiendo el descenso del punto de congelación de la disolución. b) Comprobando si el equilibrio entre las moléculas sin ionizar y sus iones cumple la ley de las masas.

El grado de disociación de una disolución se puede hallar midiendo el descenso crioscópico de la misma por medio de un cálculo sencillo.

Supongamos, por ejemplo, un electrolito como el ácido acético que se ioniza según la ecuación:

$$CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO^- + H^+$$

Si el grado de ionización desconocido es α, esto supone que hay α moléculas disociadas, y por tanto hay α iones acetato y α iones hidrógeno, quedando 1-α moléculas sin disociar. Si la concentración de la disolución es C, las concentraciones de iones y de moléculas sin disociar será:

$$\underset{C\ (1-\alpha)}{CH_3 - COOH} \rightleftharpoons \underset{C\alpha}{CH_3 - COO^-} + \underset{C\alpha}{H^+}$$

y por tanto la concentración total de partículas (iones o moléculas) en la disolución será: $C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha = C + C\alpha$ que es, como se ve, mayor que si las moléculas no se disociaran. Ahora bien, el descenso crioscópico es proporcional al número de partículas disueltas, y por tanto se puede establecer la siguiente proporción:

$$\frac{1}{1{,}86} = \frac{C\ (1+\alpha)}{\Delta\ t^\circ}$$

donde $\Delta\ t^\circ$ es el descenso observado realmente, y 1,86 es el descenso crioscópico molar, de cuya igualdad se puede despejar el valor del grado de disociación α.

En cuanto a la aplicación de la ley de las masas a los electrolitos, en el ejemplo anterior conduciría a la siguiente igualdad:

$$\frac{[CH_3 \cdot COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3 - COOH]} = K$$

y sustituyendo los valores de las concentraciones por los valores calculados más arriba en función del grado de ionización α, se tiene:

$$\frac{C^2\alpha^2}{C\ (1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = K$$

lo que permite calcular la constante de la ley de las masas una vez calculado el grado de ionización de una disolución de un electrolito y su concentración,

y comprobar entonces si efectivamente dicha constante tiene el mismo valor para cualquier concentración y para cualquier grado de ionización.

LIMITACIONES DE LA TEORIA DE ARRHENIUS. ELECTROLITOS DEBILES Y FUERTES.—Lo primero que se observa cuando se determina el grado de ionización de distintos electrolitos es que existen grandes diferencias entre unos y otros. Mientras en unos como el KOH la disociación es casi total, puesto que $\alpha = 97\ \%$, en otros, como el $CH_3 - COOH$ y el NH_4OH, sólo un 1 % de moléculas están disociadas.

Los electrolitos cuyo grado de disociación es pequeño reciben el nombre de *electrolitos débiles,* mientras que los que tienen un grado de disociación elevado, es decir, cuando un elevado tanto por ciento de moléculas están disociadas, reciben el nombre de *electrolitos fuertes.*

Comparando los grados de disociación de diversos electrolitos a distintas concentraciones, determinados por el método de la medida del punto de congelación y mediante medidas de conductividad, se observa que la concordancia sólo es buena cuando se trata de disoluciones de electrolitos débiles y a concentraciones bajas.

Por otra parte, cuando se aplica la ley de las masas al equilibrio de un electrolito con sus iones, y se calcula la constante de equilibrio determinando previamente el grado de ionización por el método de las conductividades, se observa que esa constante de equilibrio permanece constante solamente cuando se trata de electrolitos débiles y aun en este caso para concentraciones pequeñas, pero de ninguna manera cuando se trata de electrolitos fuertes.

De todo esto se debe concluir que la teoría de Arrhenius explica satisfactoriamente únicamente las propiedades de los electrolitos débilmente disociados en disoluciones diluidas para los cuales el grado de disociación se puede calcular mediante medidas de conductividad.

Esto suele expresarse diciendo que los electrolitos débiles cumplen la *ley de la dilución de Ostwald,* según la cual: Al diluir los electrolitos débiles se modifica su conductividad molar de acuerdo con la ley de las masas.

Esta ley de Ostwald no se cumple desde luego para los electrolitos fuertes.

La explicación del comportamiento de los electrolitos fuertes se debe a Debye y Hückel, los cuales trataron el problema con todo rigor matemático, partiendo de la idea de que en los electrolitos fuertes todas las moléculas se encuentran disociadas (recuérdese que en el cloruro sódico sólido los iones están formados, por lo que cuando se disuelven éstos deben estar presentes en su totalidad). Si aparentemente sólo cierto número de ellas están disociadas es debido a que al existir muchos iones, sobre todo si se encuentran muy próximos, como ocurre en las disoluciones concentradas, las acciones mutuas entre ellos lleva consigo, según se demuestra, una disminución en su movilidad. El grado de disociación es aparente y la relación de conductividad no permite medir el grado de disociación más que cuando se trata de electrolitos débiles y especialmente si están diluidos.

CAPITULO 16

Reacciones ácido base

EL CONCEPTO CLASICO DE ACIDO Y DE BASE.—Tanto los ácidos como las bases son substancias conocidas desde muy antiguo. Unos y otros se caracterizaron por sus propiedades, y se consideraron como antagónicos debido a que perdían mutuamente sus propiedades características cuando se ponían en contacto en cantidades equivalentes.

Desde el punto de vista de sus propiedades, los ácidos se caracterizaron por tener sabor agrio, enrojecer la tintura de tornasol (o el papel de tornasol) y decolorar la disolución alcohólica de fenolftaleína, disolver muchos metales como el cinc con desprendimiento de hidrógeno, dar efervescencia con la caliza y reaccionar con las bases dando substancias neutras (sales) que no tenían propiedades de ácido ni de base.

Las bases, desde el mismo punto de vista, son substancias que tienen sabor a lejía, que azulean la tintura de tornasol y enrojecen la disolución alcohólica de fenolftaleína, y que reaccionan con los ácidos dando substancias neutras (sales).

Evidentemente, si todos los ácidos tienen un comportamiento semejante y lo mismo ocurre con las bases, hay que suponer que todos los ácidos deben tener algo común en su molécula que determine sus propiedades y otro tanto debe suceder a las bases.

Primeramente Lavoisier atribuyó la causa de las propiedades de los ácidos al oxígeno, que suponía se encontraba en todos ellos. Davi (1811) encontró que el ácido clorhídrico no tenía oxígeno y atribuyó las propiedades de los ácidos al hidrógeno, aunque señaló después que las propiedades de los ácidos se debían, más bien que a un elemento en particular, a cierta manera de combinarse los elementos en la molécula, idea que confirmó Liebig (1838) que consideró a los ácidos como substancias que tenían hidrógeno que podía ser reemplazado por los metales.

TEORIA DE ARRHENIUS DE LOS ACIDOS Y BASES.—El concepto de ácido y base que ha prevalecido hasta hoy día se debe a Svante Arrhe-

nius, que propuso en 1884 una teoría, que es una aplicación de otra, también propuesta por él para los electrolitos: la teoría de la ionización.

Según la teoría de S. Arrhenius, los ácidos son substancias que cuando se disuelven en agua se ionizan dando iones hidrógeno, a cuya presencia se deben las propiedades características de los mismos. Así el ácido nítrico se disocia según la ecuación:

$$NO_3H \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$$

De manera semejante, las bases son substancias que cuando se disuelven en agua se ionizan dando iones oxídrilo (OH^-), a cuya presencia se deben las propiedades características de las mismas. Así el hidróxido sódico se ioniza según la ecuación:

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

No basta por tanto que un compuesto tenga hidrógeno para que sea considerado como un ácido, sino que es necesario, según esta teoría, que tal hidrógeno sea capaz de separarse como ion hidrógeno en disolución acuosa. Así el metano no es ácido, mientras el ácido clorhídrico sí lo es.

Tampoco los ácidos completamente exentos de agua manifiestan propiedades de ácido, ni conducen la corriente eléctrica, debido a que de esa manera no existen iones hidrógeno. Esta es la razón por la que el mismo ácido sulfúrico, en estado puro, no ataca el hierro.

Los ácidos, según la teoría de Arrhenius, sólo se consideran como tales en medio acuoso.

Se llama *basicidad* de un ácido al número de iones hidrógeno que puede proporcionar una molécula del mismo. Así se dice que el ácido clorhídrico es monobásico, el ácido sulfúrico es bibásico, etc. Cuando un ácido es polibásico, es decir, cuando puede ceder varios iones hidrógeno, su ionización tiene lugar escalonadamente, siendo siempre la primera mucho más amplia que la segunda y ésta que la tercera, etc. Así, por ejemplo, el ácido fosfórico se ioniza primero según la ecuación:

$$PO_4H_3 \rightleftharpoons PO_4H_2^- + H^+$$

luego, los iones $PO_4H_2^-$ se ionizan de nuevo según la ecuación:

$$PO_4H_2^- \rightleftharpoons PO_4H^= + H^+$$

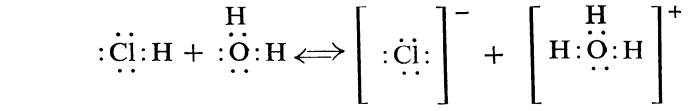
y finalmente los iones $PO_4H^=$ se vuelven a ionizar:

$$PO_4H^= \rightleftharpoons PO_4^{\equiv} + H^+$$

pero estos equilibrios están cada vez menos desplazados en sentido de izquierda a derecha.

Se llama acidez de una base o hidróxido el número de oxídrilos que proporciona una molécula del mismo al ionizarse. Así se dice que el hidróxido sódico es una base monoácida y el hidróxido cálcico una biácida.

Aunque corrientemente la disociación de un ácido en agua se expresa poniendo de manifiesto la presencia de iones hidrógeno, como hemos hecho en realidad, los iones hidrógeno (protones) por su pequeño tamaño y consiguientemente por su gran densidad de carga no pueden estar libres en presencia de moléculas de agua, sino que cada hidrogenión se une a una molécula de agua mediante un par de electrones del oxígeno dando lugar al ion H_3O^+ o ion hidroxonio, que debe considerarse realmente como el principio acidificante de los ácidos en sus disoluciones acuosas. Este proceso se conoce con el nombre de solvatación. Así la ionización del ácido clorhídrico sería una verdadera reacción con el agua según la ecuación siguiente:



o simplemente:

$$ClH + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$$

aunque por comodidad se suele expresar como dijimos en un principio.

CONCEPTOS MODERNOS DE ACIDOS Y BASES.—El concepto de ácido y base que acabamos de exponer, es sin duda de gran claridad y ha sido útil a los químicos durante muchos lustros. Sin embargo, modernamente se ha encontrado que aquellas definiciones de ácido y de base no son exactas ni suficientes, sino limitadas. Se ha comprobado que ese concepto es incompleto, puesto que la acción de los ácidos y bases no se limita al caso de que el disolvente sea el agua, sino que puede darse en otros disolventes (amoníaco, anhídrido sulfuroso) y aun en ausencia de ellos. Limitar el grupo de ácidos a aquellos cuerpos que contienen hidrógeno, es comparable a limitar el grupo de los oxidantes a los cuerpos que contienen oxígeno, y por otra parte, existe el hecho de que otras muchas substancias además del ion oxídrilo, tienen propiedades básicas. Estas consideraciones y la necesidad de ampliar más y más el concepto de ácido y de base para comprender todos los hechos experimentales, ha dado nacimiento a cuatro nuevas teorías, cada una de las cuales pretende perfeccionar y completar la anterior.

La *teoría de los sistemas solventes* viene a ser una generalización de la teoría de Arrhenius o acuosa. Según esta teoría, se llama ácido toda substancia que al disolverse produce un ion positivo del disolvente y base a toda substancia que al disolverse produce el ion negativo del disolvente.

Así el amoníaco líquido, de manera semejante a como el agua se ioniza en ion hidronio e ion oxídrilo:

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

se disocia en ion amonio e ion amino:

$$2\,NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

y entonces la teoría considera ácidos en amoníaco líquido, substancias que pueden producir iones NH_4^+ como el cloruro amónico y bases, en el mismo disolvente, las substancias que pueden producir iones NH_2^- como la sodio amida. Las soluciones amoniacales de ácidos y bases se neutralizan entre sí como lo hacen sus disoluciones acuosas, produciendo una molécula de sal y otra del disolvente. Así, por ejemplo:

$$OH_3Cl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + 2\,H_2O$$
$$NH_4Cl + NaNH_2 \rightleftharpoons NaCl + 2\,NH_3$$

De manera semejante para el anhídrido sulfuroso como disolvente la ionización se puede expresar:

$$2\,SO_2 \rightleftharpoons SO^{++} + SO_3^=$$

y en este disolvente serán ácidos substancias capaces de dar iones tionilo (SO^{++}) como el brumuro de tionilo ($SO\,Br_2$) y bases aquellas substancias capaces de dar iones sulfito ($SO_3^=$) como el sulfito potásico (SO_3K_2) mientras que la neutralización de estos ácidos y bases en medio sulfuroso líquido tiene lugar como siempre con formación de sal y solvente:

$$SOBr_2 + SO_3K_2 \rightleftharpoons 2\,KBr + 2\,SO_2$$

Esta teoría tiene el inconveniente de que hace depender la definición de ácido y de base del disolvente, lo mismo que la de Arrhenius.

La teoría protónica de Brönsted parte de la idea de que la disociación de los ácidos en agua lleva consigo realmente una reacción de las moléculas de agua con los protones

$$ClH + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + OH_3^+$$

y considera al ácido como una substancia capaz de transferir protones; no sólo en solución acuosa, sino en general.

Según la teoría de Brönsted, un ácido es una substancia molécula o ion capaz de ceder protones, y una base es una substancia molécula o ion capaz de aceptar protones, independientemente del disolvente y aun en ausencia de éste.

En esta teoría no tiene sentido hablar de un ácido o una base aislada, sino que se habla de sistemas o equilibrios ácido-base, puesto que un ácido o una base sólo lo son en función de una base o un ácido que puede aceptar o ceder, respectivamente, protones.

Se trata, pues, de verdaderos equilibrios químicos ácido-base, a los que puede aplicarse la ley de las masas, y que pueden desplazarse en uno u otro sentido cuando aumentemos convenientemente las concentraciones de alguna de las substancias de uno u otro miembro de la ecuación:

$$\underset{\text{ácido}_1}{NO_3H} + \underset{\text{base}_1}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_2}{NO_3^-} + \underset{\text{ácido}_2}{OH_3^+}$$

$$\underset{\text{ácido}_1}{NO_3H} + \underset{\text{base}_1}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_2}{NO_3^-} + \underset{\text{ácido}_2}{NH_4^+}$$

$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2O} + \underset{\text{base}_1}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_2}{OH^-} + \underset{\text{ácido}_2}{NH_4^+}$$

En cada uno de estos equilibrios hay un ácido y una base en cada miembro de la ecuación. El ácido de un miembro y la base del otro se dice que son ácido y base conjugados. Así el NO_3H y el NO_3^- forman un ácido y una base conjugados, así como el OH_3^+ y el H_2O son un ácido y una base conjugados. Lo mismo puede decirse de todas las substancias que se han señalado como ácido_1 y base_2 o las señaladas como ácido_2 y base_1.

Se comprende que muchas substancias se comportan como ácidos (cediendo protones) o como bases (aceptando protones) según la substancia ante la que se enfrentan. Tales substancias que pueden actuar como ácidos (frente a bases más fuertes) o como bases (frente a ácidos más fuertes), reciben el nombre de anfólitos.

Según que un ácido pueda ceder uno, dos, etc., protones se denominan, según este concepto, monoprótidos, diprótidos, etc.

Las tres teorías expuestas no explican satisfactoriamente mas que una parte del comportamiento experimental de ácidos y bases, por lo que han sido expuestas otras dos teorías, la de los grupos positivos y negativos de Usanovich y la teoría electrónica de LEWIS, mucho más amplias que las anteriores pero que salen por completo del ámbito de este libro.

FUERZA DE LOS ACIDOS.—Un ácido es tanto más fuerte cuanto más acentuadas tiene sus propiedades típicas, y esto es función, según el concepto de Arrhenius, de la cantidad de iones hidrógeno o idroxonio que produce al disolverse en agua. Considerando la ecuación de ionización de un ácido en disolución acuosa:

$$CH_3 - COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + OH_3^+$$

se comprende que un ácido es tanto más fuerte cuanto más desplazado está el equilibrio entre las moléculas y sus iones hacia la formación de éstos, es decir, cuanto mayor es su grado de disociación. El grado de ionización se determina por medidas de conductividad, o por medidas del descengo crioscópico.

Puesto que la ionización de un ácido en medio acuoso es un equilibrio químico, a él puede aplicarse la ley de las masas. Así en el caso del ácido acético sería:

$$\frac{[CH_3 - COO^-]\ [OH_3^+]}{[CH_3 \cdot COOH]\ [H_2O]} = K$$

o bien, puesto que la concentración de agua se puede considerar constante,

$$\frac{[CH_3 - COOH^-]\ [OH_3^+]}{[CH_3 - COOH]} = K$$

y se comprende también que cuando el ácido esté muy disociado será alto el valor de la constante de equilibrio K.

La fuerza de un ácido viene dada por el valor de su constante de ionización o constante de equilibrio.

El valor de la constante de ionización de los ácidos tiene valores muy distintos. Cuando el valor de K es del orden de 10^{-7} o menor se dice que el ácido es muy débil; si está comprendida entre 10^{-6} y 10^{-2} se dice que es ácido débil; si su valor es mayor de 10^{-2} y no pasa de 10^{3} se dice que se trata de un ácido fuerte, y si el valor de K es mayor de 10^{3} se dice que es muy fuerte.

Cuando un ácido es polibásico o poliprótido, tiene naturalmente varias constantes de ionización, siendo la primera mayor que la segunda y ésta mayor que la tercera, como ya se ha dicho. Generalmente la relación entre las sucesivas constantes de ionización K_1, K_2 y K_3 es como $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

TABLA DE CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE ALGUNOS ÁCIDOS

Acido	K_1	K_2
SH_2	$1'1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-15}$
NOH	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-11}$
CNH	$4 \cdot 10^{-10}$	
SiO_4H_4	$1 \cdot 10^{-10}$	
SO_3H_2	$1'2 \cdot 10^{-2}$	
NO_2H	$0'4 \cdot 10^{-3}$	
$CH_3 \cdot COOH$	$1'8 \cdot 10^{-5}$	
CO_3H_2	$0'4 \cdot 10^{-6}$	
SO_4H_2		$1'2 \cdot 10^{-2}$

IONIZACION DEL AGUA. ESCALA DE ACIDEZ.—El agua pura conduce la corriente eléctrica, aunque desde luego muy débilmente. La conductibilidad del agua pura es tan pequeña que un centímetro cúbico de agua ofrece al paso de la corriente la misma resistencia que un conductor de cobre de igual sección que diese 3.750 vueltas a la tierra.

De todos modos, el hecho de la conductibilidad eléctrica del agua demuestra que ésta se encuentra disociada en iones aunque sea débilmente de acuerdo con la ecuación:

$$H_2O + H_2O \Longleftrightarrow OH_3^+ + OH^-$$

y si el agua es perfectamente neutra se debe a que en su ionización se forman igual número de iones hidrógeno que de iones oxídrilo.

Si aplicamos la ley de las masas a la disociación iónica del agua tendremos:

$$\frac{[OH^-]\ [OH_3^+]}{[H_2O]^2} = K$$

donde $[OH_3^+]$, $[OH^-]$ y $[H_2O]$, significan respectivamente las concentraciones molares de iones hidroxonio, iones oxídrilo y moléculas de agua sin disociar que se encuentran presentes en el equilibrio.

Ahora bien, como el agua está muy poco disociada (1,8 mgr por cada 1.000 kg), la concentración de moléculas sin disociar $[H_2O]$ puede considerarse constante, y se puede escribir:

$$[OH_3^+]\ [OH^-] = K\ [H_2O]^2 = P_{H_2O}$$

donde P_{H2O} es otra constante llamada *producto iónico del agua.*

Se ha podido determinar el valor del producto iónico del agua, el cual varía poco con la temperatura, siendo a 25° C $P_{H_2O} = 10^{-14}$, es decir, que en esas condiciones:

$$[OH_3^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

lo que quiere decir que en el agua pura a 25° C, el producto de la concentración de los iones hidrógeno multiplicada por la concentración de iones oxídrilo, expresadas ambas en moles por litro, es igual a 10^{-14}. Y siendo ambas concentraciones iguales, cada una de ellas vale:

$$[OH_3^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Si al agua pura se añade un ácido, aumentará la concentración de iones hidrógeno, pero como el producto iónico del agua tiene que seguir valiendo 10^{-14}, tendrá que disminuir la concentración de los iones OH^-. De igual manera cuando se añade al agua pura un hidróxido, aumenta la concentra-

ción de iones OH^- y disminuye proporcionalmente la concentración de iones H^+.

De todo lo expuesto resulta que:

en las disoluciones ácidas ...	$[OH_3^+] > 10^{-7}$	y	$[OH^-] < 10^{-7}$
en disoluciones neutras	$[OH_3^+] = 10^{-7}$	y	$[OH^-] = 10^{-7}$
y en disoluciones básicas ...	$[OH_3^+] < 10^{-7}$	y	$[OH^-] > 10^{-7}$

CONCEPTO DE pH.—Como acabamos de ver, puede expresarse la acidez o alcalinidad de una disolución acuosa en función de las concentraciones del ion hidrógeno, pero como resulta incómodo expresar éstas por las potencias negativas de 10, Sörensen propuso, y así se aceptó, emplear el logaritmo cambiado de signo de la concentración del ion hidrógeno.

Según este criterio, se llama pH de una disolución al logaritmo cambiado de signo de la concentración del ion hidrógeno en la misma.

Así al valor $[OH_3^+] =$	10^{-1}	corresponde un	$pH = 1$
al valor $[OH_3^+] =$	10^{-4}	corresponde un	$pH = 4$
al valor $[OH_3^+] = 2 \times 10^{-7}$		corresponde un	$pH = 7 - \log 2 = 6{,}70$
al valor $[OH_3] =$	10^{-12}	corresponde un valor	$pH = 12$

En consecuencia un líquido es ácido, neutro o básico, según que su pH sea menor, igual o mayor que 7, es decir, que a medida que aumenta la acidez disminuye el pH.

INDICADORES.—Los indicadores son substancias que cambian de color o pasan de una forma coloreada a otra incolora, cuando la disolución acuosa en que se encuentran sobrepasa un pH determinado.

Cada indicador cambia de color para un pH determinado y resulta tanto más útil cuanto más claro aparece el cambio de color y más preciso es el valor del pH que lo produce.

En general, los indicadores son ácidos (o bases) débiles que se ionizan según la ecuación general:

$$InH + H_2O \rightleftharpoons In^- + OH_3^+$$

y cuyas moléculas sin disociar tienen un color distinto que los iones que produce. Se comprende que si alcanzado el equilibrio se añade un ácido cualquiera, los iones OH_3^+ que éste aporte aumentarán la concentración de los iones del segundo miembro de la ecuación, y el equilibrio se desplazará hacia la formación de moléculas sin ionizar. En cambio, la adición de una base aportará iones OH^- que se unirán a los OH_3^+ para formar agua muy poco ionizada, con lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, es decir,

hacia la formación de iones In^- del indicador. Estos desplazamientos del equilibrio llevan consigo el cambio de color del indicador.

En la práctica se dispone de toda una serie de indicadores cuyos cambios de color se producen a pH de todos los valores, de tal modo que siempre se puede elegir entre ellos aquel cuyo cambio de color se haya de producir para el pH que interese, lo cual tiene mucho valor como veremos después.

A continuación se da una lista de indicadores con los colores que toman en medio ácido y alcalino y el pH para el que se produce el cambio de coloración.

Indicador	pH de cambio	Color en medio ácido	Color en medio alcalino
Azul de timol	9	amarillo	azul
Fenolftaleína	9	incoloro	rojo
Azul de bromotimol	7	amarillo	azul
Rojo de metilo	5	rojo	amarillo
Naranja de metilo	4	rojo	amarillo
Amarillo de metilo	4	rojo	amarillo

HIDROLISIS.—Cuando se disuelve una sal en agua, la disolución obtenida puede ser neutra, ácida o alcalina, según la naturaleza de la sal. Esto se debe a la acción mutua entre los iones del agua y los de la sal, por la que puede regenerarse el ácido y la base de donde ésta procede teóricamente. Esta acción recibe el nombre de hidrólisis.

La *hidrólisis* es la reacción contraria a la neutralización, que consiste en la acción del agua sobre una sal, dando lugar (en mayor o menor escala) a la formación de un ácido y una base.

Una sal procede teóricamente de la acción de un ácido sobre una base. Cuando el ácido y la base de donde procede la sal son fuertes, su disolución en agua es neutra, pero cuando uno de los dos es débil, el carácter de la disolución es ácido o básico según sea más fuerte el ácido que la base o viceversa; es decir, que la disolución tiene el carácter que corresponde a aquel de los dos, ácido o base, que sea más fuerte.

CASO DE UNA SAL DE ÁCIDO FUERTE Y BASE FUERTE.—Una sal de este tipo es el cloruro sódico, pues procede teóricamente de la reacción del ácido clorhídrico con el hidróxido sódico.

Cuando se disuelve el ClNa en agua, esta sal se ioniza dando iones Na^+ e iones Cl^-, los cuales en presencia de los iones oxidrilo e hidroxonio procedentes del agua, pueden formar respectivamente hidróxido de sodio y ácido clorhídrico. Sin embargo, estos dos compuestos, si se formasen, deberían quedar totalmente disociados debido a que son muy fuertes, lo que equivale a decir que tanto los iones oxidrilo como hidroxonio quedan como

estaban y en consecuencia sus concentraciones quedan sin cambiar y la solución seguirá siendo neutra.

CASO DE UNA SAL DE BASE FUERTE Y ÁCIDO DÉBIL.—Un ejemplo de sal de este tipo es el acetato sódico, que procede teóricamente del ácido acético ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) y del hidróxido sódico.

Cuando el acetato sódico se disuelve se ioniza según la ecuación:

$$CH_3 - COONa \longrightarrow CH_3 - COO^- + Na^+$$

y los iones acetato y sodio se encuentran ante los iones del agua. Los iones sodio y oxídrilo no se unirán, porque siendo el hidróxido sódico una base fuerte se encuentra muy ionizada en disolución diluida. Pero el caso de los iones hidroxonio y acetato es diferente.

Efectivamente, los iones hidroxonio y acetato deben quedar en equilibrio con moléculas de ácido acético no disociado según la ecuación

$$CH_3 - COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3 - COO^- + OH_3^+ \qquad (a)$$

La ley de las masas aplicada a este equilibrio da:

$$\frac{[CH_3 - COO^-]\ [OH_3^+]}{[CH_3 - COOH]\ [H_2O]} = K$$

o bien, puesto que $[H_2O]$ es prácticamente constante y puede pasar al segundo miembro e incluirse en la constante, queda:

$$\frac{[CH_3 - COO^-]\ [OH_3^+]}{[CH_3 \cdot COOH]} = 1'8 \cdot 10^{-5} \qquad (b)$$

En una disolución de ácido acético puro, las concentraciones $[CH_3 - COO^-]$ y $[OH_3^+]$ necesarias para satisfacer esta ecuación son iguales, pero en este caso, como la concentración de ion acetato es grande por la presencia de la sal acetato sódico (que como casi todas las sales, se encuentra muy disociado), la concentración de ion hidroxonio que puede permanecer presente tiene que ser proporcionalmente más pequeña. Como consecuencia de todo esto, la concentración de iones hidroxonio que proporciona el agua al disociarse:

$$2\,H_2O \Longleftrightarrow OH^- + OH_3^+ \qquad (c)$$

que, para el agua pura vale como sabemos $[OH_3^+] = 10^{-7}$, es demasiado elevado para satisfacer la igualdad (b), lo que lleva consigo el desplazamiento del equilibrio (a) en sentido de derecha a izquierda, es decir, hacia la formacion de ácido acético sin disociar. Ahora bien, al disminuir por de-

bajo de 10^{-7} el valor de $[OH_3^+]$ que satisface el producto iónico del agua, para que éste se cumpla también, es necesario que nuevas moléculas de agua se ionicen, y así (aunque los iones hidroxonio que se produzcan se irán uniendo a otros iones acetato formando ácido acético), se producirán más y más iones OH^- hasta que su concentración permita alcanzar el producto iónico del agua. Se logra finalmente el doble equilibrio (a) y (c) para un determinado valor de $[OH_3^+]$ que en este caso es menor 10^{-7} y por consiguiente, para que se cumpla el producto iónico del agua, la concentración de iones OH^- debe ser mayor que 10^{-7}, es decir, que la disolución tendrá más iones OH^- que OH_3^+ y por tanto será alcalina.

El equilibrio iónico total puede expresarse del siguiente modo:

$$\begin{array}{c} CH_3 - COONa \rightleftharpoons Na^+ + CH_3 - COO^- \\ 2\,H_2O \rightleftharpoons OH^- + OH_3^+ \\ \Updownarrow \\ CH_3 - COOH + H_2O \end{array}$$

CASO DE UNA SAL DE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL.—Una sal de esta clase es el cloruro férrico, que procede teóricamente del ácido clorhídrico y del hidróxido férrico (débil).

Las cosas ocurren ahora de una manera semejante al caso anterior, con la diferencia de que ahora los iones Cl^- de la sal y los OH_3^+ del agua no se unen, por ser el ácido clorhídrico fuerte, mientras si se unen los iones Fe^{+++} de la sal y los OH^- del agua por ser el $Fe(OH)_3$ un hidróxido débil. Como consecuencia la disolución tiene carácter ácido por quedar presentes más iones OH_3^+ que iones OH^-.

El equilibrio iónico puede expresarse ahora del modo siguiente:

$$\begin{array}{c} FeCl_3 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3\,Cl^- \\ 6\,H_2O \rightleftharpoons 3\,OH^- + 3\,OH_3^+ \\ \Updownarrow \\ Fe(OH)_3 \end{array}$$

Cuando se trata de una sal de ácido débil y base también débil, los iones del agua, tanto los OH^- como los OH_3^+ se unen con los de la sal y la solución resulta ácida o alcalina según la fuerza relativa del ácido y la base formados.

VOLUMETRIAS ACIDO BASE.—Con mucha frecuencia se presenta el problema de determinar la cantidad de ácido o de base que existe en un líquido problema (cuando la substancia problema es sólida se disuelve en agua y la cuestión se reduce al caso anterior). Este problema se resuelve to-

mando un volumen medido del líquido problema y añadiendo sobre el mismo, gota a gota, una disolución de un hidróxido o de un ácido de concentración conocida hasta lograr la neutralización completa. Por la cantidad de base o de ácido empleada se calcula fácilmente la de ácido o de base neutralizada, pues los volúmenes de las disoluciones ácida y básica V_1 y V_2 y sus concentraciones expresadas por sus normalidades N_1 y N_2 están relacionadas por la igualdad:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

Estas determinaciones reciben el nombre de *acidimetrías* o *alcalimetrías* según que la substancia que se pretende determinar sea un ácido o una base.

Los líquidos conocidos que se emplean en estas determinaciones son disoluciones de ácidos (ClH o SO_4H_2) o de bases (NaOH o KOH) de concentración 1 N, 0'5 N ó 0'1 N generalmente.

Recordemos que una solución normal (1 N) de un ácido o una base se prepara disolviendo en cierta cantidad de agua un peso equivalente del ácido o la base que se desea y diluyendo luego hasta un volumen total de 1.000 cm^3. La disolución 0,5 N o 0,1 N, se prepara disolviendo del mismo modo 1/2 ó 1/10 del peso equivalente y diluyendo hasta un litro. Finalmente recordemos qué peso equivalente de un ácido o de una base es la cantidad del mismo que contiene un ion gramo de hidrógeno o de oxidrilo, es decir, que para ácidos monobásicos o monoprótidos como el ClH, o el NO_3H, o bases monoácidas como el NaOH, el peso equivalente es su propio peso molecular, mientras que para un ácido bibásico como el ácido sulfúrico SO_4H_2 o una base biácida como el $Ca(OH)_2$ el peso equivalente es la mitad de su peso molecular.

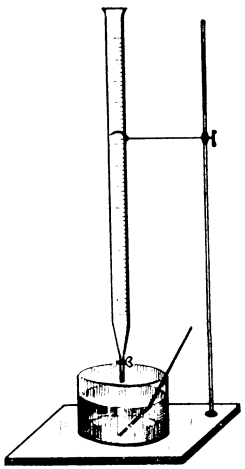


FIGURA 16-1.

El líquido problema se coloca en un vaso o matraz y el ácido o base conocido se deja caer lentamente desde una bureta. El momento en que se alcanza el punto de neutralización se conoce por el cambio de color que sufre el líquido, en el que se ha puesto unas gotas de un indicador adecuado. Generalmente el cambio de color es tan brusco que basta una gota de ácido o de base de concentración 0,1 N para que se note perfectamente, y entonces se da por terminada la operación (fig. 16-1).

Para comprender mejor el procedimiento resolvamos un sencillo problema: Supongamos que se desea averiguar la cantidad de NaOH que hay por litro de una disolución problema.

Se toman 5 cm^3 del líquido problema y se colocan en un pequeño matraz, se diluye un poco y se añaden dos gotas de fenolftaleína. Se añade desde una bureta ácido clorhídrico 0,2 N, y supongamos que son necesarios

12,2 cm^3 para que con la última gota, el líquido rojo se decolore por completo. Los cálculos son los siguientes:

$$12{,}2\ cm^3 \times 0{,}2 = 5\ cm^3 \times X$$

de donde $X = 0{,}488$; es decir, que la solución problema era 0,488 N de NaOH. Ahora bien, como 1.000 cm^3 de solución normal de NaOH contiene 40 gr de ese producto, 5 cm^3 de solución 0,488 N deben contener $\frac{40 \cdot 5}{1.000} \cdot 0{,}488 = 0{,}096$ gr de hidróxido sódico, de donde en 1.000 cm^3 deberá haber 96 gr de NaOH.

CAPITULO 17

Reacciones de precipitación

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS IONICOS.—Aunque hoy día se estudian numerosos disolventes de variados tipos y aunque pueden considerarse también diversas clases de solutos, nos vamos a referir en lo que sigue exclusivamente a los solutos de tipo iónico, como el ClNa y el ClK y a los disolventes formados por moléculas polares, particularmente al agua.

Sabido es que los compuestos iónicos del tipo del ClNa en estado sólido, están formados por una red cristalina en cuyos nudos se encuentran situados iones positivos y negativos. El tipo de red y el número de iones de una clase que rodea a uno de la otra, depende, como se dijo, de la clase de compuesto de que se trate, pero el mecanismo de la disolución de estos compuestos en un disolvente polar como el agua, es el mismo siempre y es conocido.

En efecto: Se sabe que los iones de un cristal están mantenidos en sus posiciones por las fuerzas de atracción eléctrica entre ellos (enlaces iónicos) y únicamente cuando se eleva suficientemente la temperatura, la energía de vibración de los iones puede llegar a vencer aquellas fuerzas de unión, en cuyo momento se realiza la fusión. Pero cuando un cristal iónico se introduce en agua, las moléculas polares de ésta ejercen atracciones suficientemente intensas sobre los iones superficiales del cristal para separarlos de las posiciones que ocupaban en la red cristalina, quedando cada uno de los iones rodeado inmediatamente por moléculas de agua, proceso que recibe el nombre de *solvatación,* y que tiene lugar con desprendimiento de energía.

La disolución de un compuesto iónico en un disolvente polar tiene lugar cuando la atracción entre las moléculas del disolvente y los iones es más fuerte que entre los iones del cristal, o lo que es lo mismo, cuando la energía de solvatación de los iones es mayor que la energía reticular del cristal.

En la disolución de un compuesto iónico influye también el que las fuerzas que mantienen unidos los iones en la red, quedan muy debilitadas cuando éste se encuentra dentro de un disolvente de constante dieléctrica elevada, lo que hace que los iones puedan separarse. Por otra parte, el

aumento de la constante dieléctrica eleva el valor de la energía de solvatación y con ello la solubilidad.

Además la energía de solvatación y la energía reticular dependen de los radios iónicos y la carga de los iones. De manera general puede afirmarse también que la solubilidad crece a medida que crece el radio del anión o del catión y decrece cuando aumenta la carga de los mismos.

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.—Cuando se agita en agua un compuesto iónico poco soluble como es, por ejemplo, el cloruro de plata, parte del mismo se disuelve hasta que la disolución queda saturada. En ese momento la disolución alcanza una concentración constante para cada temperatura y existe un equilibrio físico entre el ClAg sólido que permanece sin disolver y el disuelto:

$$\text{ClAg (sólido)} \Longleftrightarrow \text{ClAg (disuelto)}$$

Por otra parte, el ClAg disuelto está ionizado y existe también un equilibrio entre las moléculas de ClAg sin disociar y sus iones Ag^+ y Cl^- que se expresa por la igualdad:

$$\text{ClAg} \Longleftrightarrow Cl^- + Ag^+$$

equilibrio al que puede aplicarse la ley de las masas que se expresa por:

$$\frac{[Cl^-]\ [Ag^+]}{[AgCl]} = K$$

Ahora bien, como la concentración [AgCl] es constante, como ya se ha dicho, por ser la concentración de saturación a una temperatura determinada, puede pasarse al segundo miembro de la igualdad, que queda:

$$[Cl^-]\ [Ag^+] = [AgCl] \cdot K = P_{AgCl}$$

donde P_{AgCl} recibe el nombre de producto de solubilidad del ClAg.

En general, para una sal de fórmula A_nB_m que se ioniza según la ecuación:

$$A_nB_m \Longleftrightarrow nA^+ + mB^-$$

el producto de solubilidad se expresa así:

$$[A^+]^n \cdot [B^-]^m = P_{AnBm}$$

El *principio del producto de solubilidad* puede expresarse diciendo: En una disolución acuosa saturada de una substancia poco soluble, los iones

de la misma están presentes en concentraciones tales que el producto de las mismas, elevadas a una potencia igual al coeficiente del ion en la ecuación de ionización, es una cantidad constante llamada producto de solubilidad de la sal.

Experimentalmente se ha podido comprobar que la aplicación del producto de solubilidad está sometido a las mismas restricciones que la ley de las masas y por tanto no es aplicable cuando se trata de sales medianamente solubles o muy solubles (ClNa o NO_3K) ni tampoco cuando se trata de sales poco solubles, pero en presencia de concentraciones grandes de sales extrañas.

TABLA DE PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD DE ALGUNAS SALES

Sales	P_s
$AgCl$	$1'2 \cdot 10^{-10}$
$AgBr$	$3'5 \cdot 10^{-13}$
AgI	$1'7 \cdot 10^{-16}$
$PbSO_4$	$2'3 \cdot 10^{-8}$
PbS	$4'2 \cdot 10^{-28}$
Hg_2Cl_2	$2 \cdot 10^{-18}$
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
CuS	$8'5 \cdot 10^{-45}$
CdS	$3'6 \cdot 10^{-29}$
ZnS	$1'2 \cdot 10^{-23}$
$BaSO_4$	$1'2 \cdot 10^{-10}$
$BaCO_3$	$1'9 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4$	$6'1 \cdot 10^{-5}$
$CaCO_3$	$1'7 \cdot 10^{-8}$

APLICACIONES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.—El principio del producto de solubilidad, a pesar de sus limitaciones, tiene gran valor en Química Analítica, no sólo porque explica las reacciones de precipitación, sino porque permite predecir si en una disolución de iones se va a formar o no un producto sólido determinado.

Así, por ejemplo, si se tiene una disolución de nitrato de plata y se agrega otra de cloruro sódico, habremos puesto en presencia iones NO_3^-, Ag^+, Cl^- y Na^+.

Los iones Cl^- y Ag^+ pueden formar ClAg, substancia poco soluble, cuyo producto de solubilidad:

$$[Ag^+]\ [Cl^-] = P_{AgCl} = 1'2 \cdot 10^{-10}$$

no se puede rebasar según el principio establecido.

Por tanto, en siendo las concentraciones de $[Ag^+]$ y $[Cl^-]$ mayores de

lo necesario para alcanzar el valor de $1'2 \cdot 10^{-10}$, habrán de reunirse los excesos de Ag^+ y Cl^- para formar sal sólida y se producirá el precipitado.

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$

Es de notar que terminada la precipitación aún quedan en disolución cierta cantidad de iones salinos, pero esta cantidad será tanto menor cuanto menor sea el producto de solubilidad de la sal. Por esta razón, si se quiere precipitar el ion Ag^+ de una disolución puede añadirse ácido sulfúrico o bien ácido clorhídrico, puesto que en ambos casos se forma un precipitado insoluble:

$$2\,NO_3Ag + SO_4H_2 \rightleftharpoons 2\,NO_3H + SO_4Ag_2$$
$$NO_3Ag + ClH \rightleftharpoons NO_3H + ClAg$$

Pero si se quiere que la separación de la plata sea lo más completa posible, debe emplearse el ClH en lugar del SO_4H_2, debido a que el producto de solubilidad del ClAg ($P_{AgCl} = 1'2 \cdot 10^{-10}$) es mucho menor que el del SO_4Ag_2 ($P_{SO4Ag2} = 7 \cdot 10^{-5}$).

EFECTO DEL ION COMUN.—Si al precipitar la plata como ClAg se tiene la precaución de añadir un ligero exceso de ClH, la separación del ion Ag^+ es aún más completa, debido a que en el producto de solubilidad

$$[Ag^+]\ [Cl^-] = P_{AgCl} = 1'2 \cdot 10^{-10}$$

hemos aumentado exprofeso la concentración del Cl^- añadiendo exceso de reactivo y como consecuencia, para no rebasar el valor de P_{AgCl}, la concentración del ion Ag^+ tiene que disminuir proporcionalmente.

Si se considera el equilibrio:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

lo que hemos conseguido es desplazarlo hacia la izquierda, precipitando una mayor cantidad de ClAg.

La disminución de la solubilidad de una substancia por la presencia de un exceso de uno de sus iones, procedente de otro electrolito que tiene con la substancia este ion común, se denomina por este motivo, *efecto del ion común.*

Este hecho se tiene en cuenta cuando se quiere precipitar completamente un ion determinado, añadiendo un exceso de reactivo precipitante.

DISOLUCION DE PRECIPITADOS.—Cuando se logra la precipitación de una substancia poco soluble, el líquido en contacto con el precipitado contiene aún los iones del mismo en concentraciones pequeñas, pero sufi-

cientes para satisfacer su producto de solubilidad. Ahora bien, si añadiendo un reactivo, o por cualquier procedimiento, se consigue hacer disminuir la concentración de uno de los iones o de los dos, el producto de sus concentraciones quedará por debajo del valor del producto de solubilidad, lo que da lugar a que una porción del precipitado se disuelva para compensar el efecto producido. Si la acción ejercida se mantiene, es decir, si se consigue mantener el producto de las concentraciones de los iones del precipitado por debajo de su producto de solubilidad, el precipitado se disolverá por completo.

Así sucede, por ejemplo, cuando a la solución donde se ha precipitado sulfuro de cadmio se agrega ácido clorhídrico concentrado. En efecto, el sulfuro de cadmio está en equilibrio con sus iones:

$$SCd \rightleftharpoons S^{=} + Cd^{++}$$

y la expresión del producto de solubilidad se expresa por la igualdad:

$$[Cd^{++}]\ [S^{=}] = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$$

donde, cuando no hay presentes otros iones:

$$[Cd^{++}] = [S^{=}] = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-29}}{2}$$

Ahora bien, cuando añadimos ClH conc. que se encuentra completamente disociado, los iones $S^{=}$ junto con los iones OH_3^+ da lugar a los equilibrios:

$$SH_2 + H_2O \rightleftharpoons SH^- + OH_3^+ \qquad SH^- + H_2O \rightleftharpoons S^{=} + OH_3^+$$

y como el SH_2 es un ácido muy débil, para el que las constantes de equilibrio son: $k_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ y $k_2 = 1 \cdot 10^{-15}$, la concentración de $S^{=}$ que puede estar presente para alcanzar k_2 es sumamente pequeña y mucho más teniendo en cuenta que la gran cantidad de iones OH_3^+ procedentes del ClH hace disminuir proporcionalmente la cantidad presente de $S^{=}$. En definitiva, la concentración de iones $S^{=}$ disminuye muy por debajo del valor necesario para alcanzar P_{SCd} y en consecuencia el equilibrio del sulfuro de cadmio con sus iones, se desplaza más y más hacia la formación de éstos hasta disolverse por completo.

Por una razón semejante si disuelve el sulfuro de cinc en ácido clorhídrico y en general las sales de ácidos débiles en ácidos fuertes. Los hidróxidos insolubles se disuelven en los ácidos porque los iones OH_3^+ del ácido reaccionan con los OH^- del hidróxido eliminándolos de la disolución formando agua muy poco ionizada, lo que hace que el hidróxido se disuelva.

PRECIPITACION FRACCIONADA. SEPARACION ANALITICA DE Cu^{++} y Zn^{++}.—Cuando en un mismo líquido se encuentran dos iones que pueden reaccionar con un tercero, dando dos productos insolubles, puede

suceder que sea distinta la solubilidad de uno y otro y si se puede dosificar la concentración del tercer ion precipitante de manera que se alcance un producto de solubilidad (el más bajo) y no el otro, se puede conseguir que precipite el compuesto más insoluble mientras el otro queda sin formarse. Luego, separado el producto precipitado, puede aumentarse la concentración del ion precipitante hasta conseguir el segundo precipitado. Esto constituye lo que se denomina precipitación fraccionada, que a veces se emplea en Análisis químico.

Así sucede cuando están presentes en un mismo líquido iones Cu^{++} y Zn^{++} y se desea separarlos en forma de dos compuestos insolubles, el sulfuro de cobre y el sulfuro de cinc. Esto se consigue añadiendo a la disolución ácido clorhídrico para formar una disolución 0,3 molar de este ácido. De este modo el producto iónico del ácido sulfhídrico $[S^{=}]\cdot[OH_3^{+}]^2 = 1{,}1\cdot10^{-23}$, se alcanza cuando la concentración del ion $S^{=}$ vale:

$$[S^{=}] = \frac{1'1\cdot10^{-23}}{0'3^2} = 1'2\cdot10^{-22}$$

Sabiendo que los productos de solubilidad del sulfuro de cobre y del sulfuro de cinc valen

$$P_{SCu} = 8'5\cdot10^{-45}, \qquad P_{SZn} = 1'2\cdot10^{-23}$$

resulta que haciendo pasar una corriente de gas SH_2 a través del líquido conteniendo ácido clorhídrico 0'3 molar junto con los iones Cu^{++} y Zn^{++}, se alcanza el producto de solubilidad con solo una concentración de Cu^{++}

$$[Cu^{++}] = \frac{8'5\cdot10^{-45}}{1'2\cdot10^{-22}} = 7\cdot10^{-23}$$

mientras que para que precipite el Zn^{++} se requiere una concentración:

$$[Zn^{++}] = \frac{1'2\cdot10^{-23}}{1'2\cdot10^{-22}} = 0'1$$

es decir, que el cobre precipitará de manera prácticamente completa, mientras que el Zn no precipitará a menos que su concentración sobrepase 0'1 molar, lo cual no es frecuente en Análisis químico donde se emplean soluciones diluidas.

CAPITULO **18**

Reacciones de oxidación reducción

CONCEPTO RESTRINGIDO DE OXIDACION Y REDUCCION.— Según el primitivo concepto de oxidación, un cuerpo simple o compuesto se dice que se oxida cuando se une al oxígeno. Así, cuando arde el azufre o cuando el hierro se recubre de herrumbre en presencia de aire húmedo, se dice que estos elementos se oxidan, formándose SO_2 y Fe_3O_4 según las ecuaciones:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$
$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

Ahora bien, en determinadas condiciones ambos compuestos pueden unirse nuevamente al oxígeno, formando nuevos compuestos que contienen mayor proporción de oxígeno, y se dice que se han oxidado nuevamente:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_3$$
$$2\,Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 3\,Fe_2O_3$$

Según el mismo criterio, cuando un cuerpo pierde oxígeno o se transforma en otro en que este elemento entra en menor proporción se dice que se reduce, siendo por tanto la reducción un fenómeno contrario a la oxidación. Así, cuando el óxido de mercurio se descompone por el calor dejando mercurio libre o cuando el óxido de cobre se calienta en presencia de hidrógeno que deja cobre libre al mismo tiempo que forma agua, se dice que el mercurio y el cobre se han reducido:

$$HgO \longrightarrow Hg + \tfrac{1}{2}\,O_2$$
$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

y lo mismo es una reducción la reacción del óxido férrico con el óxido de carbono, en la que el óxido férrico se reduce a óxido ferroso mientras que el óxido de carbono se oxida a anhídrido carbónico:

$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\,FeO + CO_2$$

Las substancias que ceden oxígeno se denominan oxidantes y las que pueden apoderarse del oxígeno se llaman reductores.

CONCEPTO ELECTROQUIMICO DE LA OXIDACION Y DE LA REDUCCION.—Teniendo en cuenta que el oxígeno es un elemento muy electronegativo, es decir, con gran tendencia a tomar electrones hasta completar con ocho su última capa electrónica, y que los elementos con que se une fácilmente, oxidándolos, son precisamente los metales muy poco electronegativos que poseen bajo potencial de ionización y tienen por tanto tendencia a ceder electrones, la oxidación de un metal por el oxígeno puede interpretarse como una cesión de electrones del metal al oxígeno y la unión posterior de los iones formados:

$$\begin{array}{r} Ca - 2e \longrightarrow Ca^{++} \\ O + 2e \longrightarrow O^{=} \\ \hline Ca + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow Ca^{++}O^{=} \end{array}$$

Por esta razón el nombre de oxidación se dio también a la unión de los elementos metálicos o poco electropositivos con otros elementos electronegativos distintos del oxígeno, como el cloro, el azufre, etc., que puede explicarse de manera semejante:

$$\begin{array}{r} Cu - 2e \longrightarrow Cu^{++} \\ Cl_2 + 2e \longrightarrow 2\,Cl^{-} \\ \hline Cu + Cl_2 \longrightarrow Cu^{++}Cl_2^{=} \end{array}$$

y también finalmente se llama oxidación a todo proceso químico en que se pierden electrones, mientras que la reducción se define como todo proceso químico, inverso de la oxidación, en que se ganan electrones. Ambos procesos tienen lugar naturalmente, de manera simultánea, pues para que un elemento gane electrones otro tiene que perderlos. Un elemento (o ion) se oxida cuando aumenta su valencia positiva o disminuye su valencia negativa, mientras un elemento (o ion) se dice que se reduce cuando aumenta su valencia negativa o disminuye su valencia positiva.

Son reacciones típicas de oxidación-reducción las siguientes:

$$\begin{array}{r} Zn + Br_2 \Longleftrightarrow Zn^{++} + 2\,Br^{-} \\ 2\,Br^{-} + Cl_2 \Longleftrightarrow Br_2 + 2\,Cl^{-} \\ Zn + Cu^{++} \Longleftrightarrow Zn^{++} + Cu \\ 2\,Fe^{++} + Cl_2 \Longleftrightarrow 2\,Fe^{+++} + 2\,Cl^{-} \end{array}$$

En todo proceso de oxidación-reducción hay una transferencia de electrones: un átomo (o ion) del agente reductor cede uno o más electrones a un átomo o ion del agente oxidante; como consecuencia el reductor se oxida y el oxidante se reduce.

Según este criterio, los oxidantes son cuerpos ávidos de electrones; por esto actúan como agentes oxidantes los elementos electronegativos, especialmente los halógenos y el oxígeno, además de muchos compuestos como los peróxidos, dicromatos, ácido nítrico, cloratos, hipocloritos, etc. Los reductores son cuerpos que ceden fácilmente electrones; por esto actúan como agentes reductores los elementos metálicos, como los metales alcalinos y alcalinotérreos, el aluminio y otros elementos como el carbono y el hidrógeno, así como ciertos compuestos, como el óxido de carbono.

LA ELECTROLISIS COMO PROCESO DE OXIDACION-REDUCCION.—De acuerdo con lo que acabamos de exponer, la electrólisis no es mas que un doble proceso de oxidación-reducción que tiene lugar simultáneamente en el ánodo y en el cátodo. Así, por ejemplo, la electrólisis del cloruro cúprico consiste en los dos procesos siguientes, el primero de oxidación y el segundo de reducción, que tienen lugar simultáneamente en el ánodo y en el cátodo:

$$2\,Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2$$
$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$$

Si se colocan dos disoluciones, una de sulfato ferroso y otra de sulfato férrico, separadas por un tabique poroso (por ejemplo, de bizcocho de porcelana) y se introducen en ellas sendos electrodos de platino, conectados a

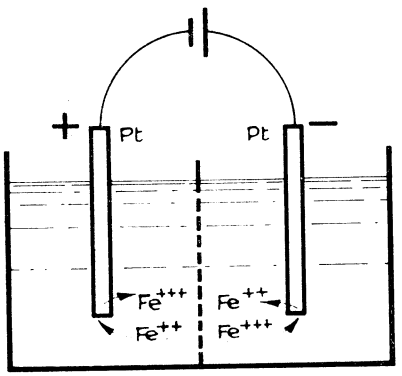


FIGURA 18-1.

los bornes de una pila o acumulador, de manera que el positivo sea el que esté en el sulfato ferroso y el negativo en el sulfato férrico, se puede comprobar, al cabo de unos minutos de pasar la corriente, que parte de la sal ferrosa se ha transformado en sal férrica, y también en el otro vaso, parte de sal férrica se ha transformado en sal ferrosa. Ha ocurrido que algunos iones ferrosos han perdido un electrón y se han oxidado a iones férricos, mientras

en el otro vaso algunos iones férricos han tomado un electrón y se han reducido a iones ferrosos (fig. 18-1).

ENERGIA ELECTRICA EN LOS PROCESOS QUIMICOS DE OXIDACION-REDUCCION. PILAS VOLTAICAS.—En el proceso que acabamos de describir se ha empleado la corriente eléctrica para realizar una oxidación y una reducción simultáneas, pero también se puede utilizar una reacción de oxidación-reducción para producir corriente eléctrica.

En condiciones ordinarias una reacción química de oxidación-reducción tiene lugar con desprendimiento de energía (calor) y ésta puede tomar la forma de corriente eléctrica cuando se impide la mezcla mecánica de las substancias reaccionantes y se dispone de un conductor eléctrico que traslade los electrones de un cuerpo a otro (del reductor al oxidante).

Dispongamos de un vaso separado en dos compartimentos mediante un tabique poroso que no permita la mezcla mecánica de líquidos, aunque sí el paso a través de sus poros de iones en uno u otro sentido, y coloquemos en uno una disolución de sulfato de cinc y en el otro otra de sulfato de cobre. Introduzcamos ahora en la disolución de sulfato de cobre una barra de cobre en conexión al polo positivo de una batería o generador de corriente continua y en la disolución de sulfato de cinc introduzcamos una barra de este metal conectada al polo negativo del mismo generador. Al pasar la corriente eléctrica, los iones Zn^{++} del sulfato de cinc se depositan sobre el electrodo negativo o cátodo en forma de átomos de cinc metálico, mientras en el ánodo se observa que el cobre metálico que forma el electrodo se va disolviendo, pasando los átomos de cobre a iones Cu^{++}. Los procesos catódico y anódico pueden expresarse separadamente:

$$Zn^{++} + 2e \longrightarrow Zn$$
$$Cu - 2e \longrightarrow Cu^{++}$$

y en conjunto:

$$Zn^{++} + Cu \longrightarrow Zn + Cu^{++}$$

Si quitamos el generador de corriente y en su lugar disponemos un amperímetro, se observará el paso de una corriente eléctrica que tiene sentido contrario a la que antes hacíamos pasar, es decir, que este dispositivo funciona como un generador de corriente cuyo polo positivo es la barra de cobre y cuyo polo negativo es la de cinc (fig. 18-2). Mientras circula la corriente se observa que se disuelve la barra de cinc, mientras sobre la barra de cobre se deposita este mismo metal procedente de la disolución, teniendo lugar ahora espontáneamente los mismos procesos de antes, pero en sentido contrario:

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{++}$$
$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$$
$$\overline{Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu}$$

Este dispositivo es un generador de corriente o pila que se conoce con el nombre de pila de Daniell. De ella nos ocuparemos nuevamente más adelante.

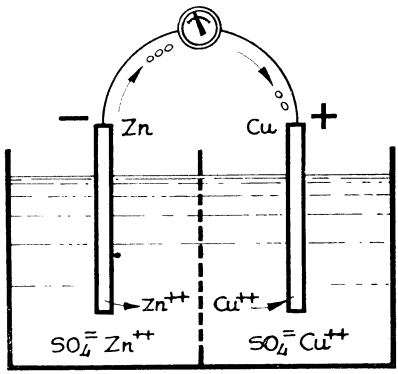


FIGURA 18-2.

EQUILIBRIO DE UN METAL CON SUS IONES. TEORIA DE NERNST.—Los hechos expuestos se justifican mediante la hipótesis de Nernst, según la cual cada metal tiene una presión electrolítica de disolución o simplemente *tensión de disolución* definida, por la cual cuando se sumerge en agua o en otro líquido, es capaz de impulsar a sus átomos a pasar a la disolución en forma de iones positivos.

Cuando un metal se sumerge en una disolución de sus iones (por ejemplo, una barra de cinc en una disolución de SO_4Zn), mientras los iones metálicos de la disolución, debido a su agitación térmica, chocan con el metal y tienden a descargarse sobre él, los átomos del metal, en virtud de su tensión de disolución, tienden a pasar a la disolución en forma de iones metálicos. Así se llega a establecer un equilibrio entre el metal y sus iones que depende de la tensión de disolución del metal y de la presión osmótica de los iones disueltos.

Si la tensión de disolución del metal es grande (caso del cinc) el equilibrio se establece cuando cierto número de átomos metálicos han pasado a la disolución en forma de iones positivos, y el metal, primitivamente neutro, queda cargado negativamente frente a la disolución.

Cuando la tensión de disolución es pequeña (caso del cobre), el equilibrio se alcanza cuando cierto número de iones metálicos de la disolución se han descargado sobre el metal, que en ese caso queda cargado positivamente frente a la disolución.

En cualquier caso se produce una diferencia de potencial entre el metal y la disolución de sus iones que, para una concentración determinada de éstos, depende de la tensión de disolución del metal.

Nernst dedujo de consideraciones teóricas la ecuación que permite calcu-

lar la diferencia de potencial producida entre un metal y una disolución de sus iones; esta es:

$$E_{M - M(ion)} = \frac{0{,}059}{n} \log \frac{C}{K}$$

donde *n* es el cambio de valencia del metal, C la concentración de los iones metálicos en disolución y K la concentración que debería tener la disolución de los iones para que la tensión de disolución del metal quedase completamente compensada por la presión osmótica de los mismos y por tanto fuese nula la diferencia de potencial entre el metal y la disolución. Esta concentración se denomina *concentración iónica molar de equilibrio.*

Para el caso del cobre frente a una disolución de iones Cu^{++} la ecuación tomaría la forma:

$$E_{Cu - Cu^{++}} = \frac{0'059}{2} \cdot \log \frac{C_{Cu^{++}}}{K_{Cu^{++}}}$$

donde $C_{Cu^{++}}$ es la concentración de los iones Cu^{++} en la solución dada y $K_{Cu^{++}}$ la concentración iónica de equilibrio.

ELECTRODO NORMAL DE HIDROGENO.—En lugar de medir la diferencia de potencial entre un metal y sus iones, en la práctica se ha preferido elegir un electrodo tipo y medir la diferencia de potencial entre éste y el electrodo dado. Para estas medidas de potencial suele emplearse el electrodo normal de hidrógeno.

El electrodo normal de hidrógeno se realiza sumergiendo en ácido clorhídrico 1,25 N (que es normal respecto al hidrógeno) una lámina de platino que ha sido recubierta de una capa muy fina de negro de platino (platino finísimamente dividido) sobre la cual se hace pasar continuamente hidrógeno gaseoso. El negro de platino tiene la propiedad de retener hidrógeno sobre su superficie y de esta manera la película se mantiene saturada de este gas. Puede considerarse de este modo que el hidrógeno gas, retenido sobre el electrodo de platino, se encuentra en presencia de una disolución normal de iones hidrógeno.

POTENCIALES ELECTRODICOS TIPOS O MOLARES.—Si se dispone en una vasija separada en dos compartimentos mediante un tabique poroso, en una parte el electrodo normal de hidrógeno y en la otra una barra del metal que se desea, sumergida en una disolución de sus iones de concentración $C_{Me^{++}}$ se obtiene una pila que se puede representar así:

$$M \mid M^{++} \ (C_{Me^{++}}) \parallel H^{+} \ (\text{molar}) \mid H_2$$

La fuerza electromotriz de esta pila depende de la de cada electrodo, pero si se conviene en que la del electrodo normal de hidrógeno es cero, resulta

que viene a medir el *potencial relativo* del metal que forma el otro electrodo.

La fórmula de Nernst en este caso toma la forma:

$$E = \frac{0'059}{2} \cdot \log \frac{C_{M^{++}}}{K_{M^{++}}}$$

donde E es el potencial relativo del metal M, $C_{M^{++}}$ es la concentración de los iones metálicos y $K_{M^{++}}$ es la concentración que habrían de tener los iones M^{++} para quedar en equilibrio frente al metal M cuando este electrodo forma una pila como la anterior junto con el electrodo normal de hidrógeno, que recibe el nombre de *concentración iónica de equilibrio relativa.*

El potencial electródico relativo cuando la concentración $C_{M^{++}}$ es molar respecto a los iones metálicos, recibe el nombre de *potencial electródico relativo molar,* y su valor, que es constante para cada metal, se designa por E_o.

El potencial entre un metal y sus iones puede ponerse:

$$E = \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{C}{K} = \frac{0'059}{n} \cdot \log C + \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{1}{K}$$

y cuando C = 1, el potencial, que resulta ser el potencial electródico molar, vale:

$$E_o = \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{1}{K}$$

y sustituyendo este valor en la ecuación anterior queda:

$$E = E_o - \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{1}{C}$$

Si se determinan los protenciales electródicos tipos (o molares) de una serie de metales y se ordenan, se obtiene una tabla en que los elementos quedan colocados lo mismo que en la escala de electronegatividades, de manera que cualquier elemento es más reductor que todos los que le siguen y más oxidante que todos los que le anteceden.

TABLA DE POTENCIALES MOLARES (A 25°) DE ALGUNOS ELEMENTOS

Li, Li^+	—3'02	H_2, H^+	0'00
K, K^+	—2'92	Cu, Cu^{++} ...	+0'34
Na, Na^+	—2'72	Hg, Hg^{++} ...	+0'79
Zn, Zn^{++}	—0'76	An, An^{+++} ..	+1'3
Fe, Fe^{++}	—0'43	Br_2, Br^-	1'07
Ni, Ni^{++}	—0'22	Cl_2, Cl^-	1'36
Sn, Sn^{++}	—0'14	Fe_2, F^-	1'96

PILA DE DANIELL.—Ahora estamos en condiciones de explicar los hechos descritos anteriormente, en la pila de Daniell.

Cuando una barra de cinc se introduce en una disolución de sulfato de cinc, debido a la gran tensión de disolución de este metal, emite iones que pasan a la disolución cargándose la barra negativamente. La emisión de iones continúa hasta que se equilibra la tensión de disolución por una parte con la atracción electrostática que se establece inmediatamente entre la barra metálica cargada negativamente y los iones positivos, y la presión osmótica de los iones de la disolución, que en sus choques con la barra metálica tienden a descargarse sobre ella. Cuando el equilibrio se alcanza, la barra de cinc está cargada negativamente, es decir, contiene electrones en exceso.

El cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre se carga positivamente, debido a que por ser su tensión de disolución sumamente pequeña, la presión osmótica de los iones Cu^{++} de la disolución (aunque sea muy diluida) es suficiente para sobrepasarla y como consecuencia algunos iones de cobre se descargan sobre la barra para alcanzar el equilibrio. Cuando éste se alcanza, la barra de cobre está cargada positivamente, es decir, tiene defecto de electrones.

Cuando se unen mediante un conductor exterior la barra de cobre con la barra de cinc, los electrones acumulados en ésta circularán hacia el cobre donde faltan formando una corriente eléctrica. En este generador el polo positivo será la barra de cobre y el negativo la de cinc.

Al pasar la corriente, el equilibrio que se había establecido entre los metales y las disoluciones de sus iones queda roto, y para intentar restablecerlo nuevos átomos de cinc pasan a la disolución en forma de iones, mientras nuevos iones de cobre se depositan sobre este electrodo, es decir, que el cinc se va disolviendo mientras que el cobre de la disolución va depositándose sobre la barra de cobre. Si se interrumpe la corriente se restablecen los equilibrios y cesa la disolución del cinc y el depósito de cobre.

La fuerza electromotriz de esta pila es la suma algebraica de los potenciales de sus dos electrodos. Si las disoluciones de sulfato de cinc y de sulfato de cobre son molares respecto de los iones Zn^{++} y Cu^{++} la f. e. m. en el electrodo de cobre será:

$$E = +0'34 - 0'029 \log \frac{1}{1} = 0'34$$

y para el electrodo de cinc:

$$E = -0'76 - 0'029 \log \frac{1}{1} = -0'76$$

La f. e. m. total de la pila será por tanto:

$$E = +0'34 - (-0'76) = 1'10 \text{ voltios}$$

PILAS DE VOLTA Y DE LECLANCHE.—La pila primitiva de Volta consistía en una serie de discos de cobre y cinc dispuestos alternativamente unos sobre otros, separados cada dos por otro disco de fieltro empapado en ácido sulfúrico diluido. Los extremos de esta "pila" estaban ocupados por un disco de cobre y otro de cinc que formaban los polos de la pila, de donde se sacaban sendos conductores que formaban el circuito exterior.

Mejor resultado se obtiene colocando una barra de cobre y otra de cinc, sumergidas en ácido sulfúrico diluido. El cinc actúa como polo negativo, debido a que emite iones Zn^{++} por su gran tensión de disolución, mientras que el cobre, de tan pequeña tensión de disolución, actúa como polo positivo debido a la descarga de los iones hidrógeno sobre el mismo. Cuando se cierra el circuito exterior circula una corriente al mismo tiempo que el cinc se va disolviendo y se desprende hidrógeno sobre el cobre. Naturalmente esta pila no se puede regenerar una vez está agotada.

Para evitar el desprendimiento gaseoso de hidrógeno, se suele añadir al ácido sulfúrico un *despolarizante,* como el dicromato potásico que proporciona oxígeno para formar agua con el hidrógeno. La pila de volta así modificada recibe el nombre de pila de Grenet.

Las pilas secas corrientemente empleadas para linternas y otros usos son una variante de la pila de Leclanché. Esta consiste en un electrodo de carbón que hace de polo positivo y otro de cinc (que en las pilas secas sirve al mismo tiempo de vaso electrolítico) que forma el polo negativo. El electrolito es una disolución de cloruro amónico, y como despolarizante, rodeando al carbón, se emplea el bióxido de manganeso. Los procesos que tienen lugar pueden expresarse del siguiente modo:

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{++}$$

$$2\,NH_4^+ + MnO_2 + 2e \longrightarrow 2\,NH_3 + H_2O + MnO$$

ACUMULADORES. ACUMULADOR DE PLOMO.—Los acumuladores son generadores eléctricos de corriente continua que una vez agotados pueden regenerarse volviéndolos a su estado primitivo.

Si en la pila de Daniell, antes de que se disuelva por completo el cinc, se corta la corriente y por medio de un generador de fuerza electromotriz superior a la de la misma pila, se impone una corriente de sentido contrario a la que ella producía, es decir, de modo que los electrones entren por el cinc y salgan por el cobre, se produce un fenómeno electrolítico que ya fue descrito, como consecuencia del cual se deposita el cinc y se disuelve el cobre. Así se puede restablecer la pila en su estado primitivo y vuelve a estar en disposición de suministrar nuevamente corriente eléctrica. Es, pues, un acumulador.

Los acumuladores de uso más corriente son los llamados acumuladores de plomo (fig. 18-3), en que los electrodos están formados por placas de plo-

mo, recubierta la positiva de óxido de plomo y la negativa de plomo finamente dividido, y ambas sumergidas en ácido sulfúrico diluido.

En el acumulador de plomo durante la descarga se producen los siguientes procesos:

En el polo negativo, el plomo va pasando a la disolución en forma de ion, que inmediatamente con los iones sulfato del electrolito forma sulfato de plomo insoluble que va recubriendo el electrodo:

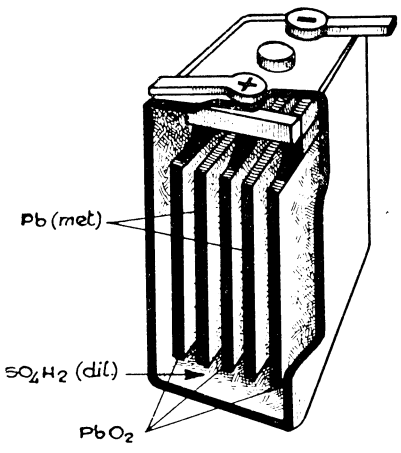


FIGURA 18-3.

$$Pb - 2e \longrightarrow Pb^{++}$$
$$Pb^{++} + SO_4^{=} \longrightarrow SO_4Pb$$

En el polo positivo, mientras tanto, se van descargando iones hidrógeno del ácido sulfúrico, y el hidrógeno reacciona sobre el mismo electrodo con el óxido de plomo del modo siguiente:

$$2\,H^{+} + 2e \longrightarrow 2\,H$$
$$PbO_2 + H_2 \longrightarrow PbO + H_2O$$
$$PbO + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4Pb + H_2O$$

Como se ve, se va disolviendo el plomo y el óxido de plomo va desapareciendo, formándose dos moléculas de sulfato de plomo al mismo tiempo que desaparecen otras dos de ácido sulfúrico. El electrolito se va diluyendo de manera que puede comprobarse el estado de descarga de este acumulador midiendo la concentración (densidad) del ácido sulfúrico.

Durante la carga se regeneran el plomo y el óxido de plomo a expensas del sulfato de plomo que se había formado, según las siguientes ecuaciones:

En el electrodo de plomo:

$$SO_4{=}Pb^{++} + 2e \longrightarrow SO_4^{=} + Pb$$

y en el electrodo de óxido de plomo:

$$SO_4{=}Pb^{++} - 2e \longrightarrow SO_4^{=} + Pb^{++++}$$
$$Pb^{++++} + 2\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4\,H^{+}$$

OXIDANTES. POTENCIALES DE OXIDACION TIPO.—Cuando se forma una pila de la manera que se ha hecho antes, poniendo frente al electrodo normal de hidrógeno un electrodo formado por una varilla de platino sumergida en una disolución de iones Fe^{+++} conteniendo también iones Fe^{++},

o bien una disolución de iones Sn^{++} y Sn^{++++} (pueden obtenerse mezclando sulfato ferroso y sulfato férrico en el primer caso y cloruros estannoso y estánnico en el segundo) y en general una disolución que contenga al mismo tiempo dos formas, oxidada y reducida, de un elemento o ion, se obtiene una diferencia de potencial que viene a ser una medida de la tendencia del oxidante a tomar electrones y del reductor a cederlos. Cuanto más elevado sea el potencial de la pila formada, mayor será el poder oxidante del cuerpo que contiene la disolución.

Se ha podido comprobar que el potencial obtenido depende desde luego de la concentración del oxidante y del reductor, de modo que para poder comparar el poder oxidante de las distintas substancias se comparan potenciales obtenidos cuando la relación C_{ox}/C_{red} vale la unidad, siendo los potenciales así obtenidos los llamados *potenciales de oxidación tipo.*

Según la fórmula de Nernst, el potencial de oxidación cuando las concentraciones del oxidante y del reductor son respectivamente C_{ox} y C_{Red} es:

$$E_{ox \cdot Red} = \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{C_{ox}}{C_{Red} \cdot K}$$

donde K es el valor de $\frac{C_{ox}}{C_{Red}}$ cuando $E = 0$.

De la fórmula:

$$E_{ox\text{-}Red} = \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{1}{K} + \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{C_{ox}}{C_{Red}}$$

se deduce que cuando la relación Cox/C_{Red} es igual a la unidad, se tiene

$$E_o = \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{1}{K} \qquad \text{y por tanto:} \qquad E = E_o + \frac{0'059}{n} \cdot \log \frac{C_{ox}}{C_{Red}}$$

fórmula que permite hallar el potencial de oxidación de un oxidante frente a su forma reducida, cuando se conocen las concentraciones de ambas y el potencial de oxidación tipo.

NUMERO DE OXIDACION.—Las denominaciones de pérdida o ganancia de electrones no ofrece duda en muchos casos, como, por ejemplo, cuando se une el sodio con el cloro para formar cloruro de sodio. Según sabemos, el átomo de sodio pierde un electrón y el de cloro capta ese mismo electrón, formándose un ion Na^+ y un ion Cl^-.

Se llama *número de oxidación* de un elemento (o de un ion compuesto, como el ion amonio o el ion carbonato) en un compuesto electrovalente, a la magnitud de sus cargas iónicas. Así, en el caso del cloruro sódico el número

de oxidación del sodio es +1 y el del cloro es —1. El del ion amonio NH_4^+ es +1 y el del ion carbonato $CO_3^=$ es —2.

Pero en muchos casos los fenómenos de oxidación-reducción no comportan realmente una transferencia de electrones, como ocurre cuando el cloro se une al hidrógeno para formar cloruro de hidrógeno, puesto que lo que ocurre es que los dos átomos comparten un par de electrones formando un enlace covalente. En este caso se ha convenido asignar los dos electrones al elemento más electronegativo y atribuir a cada elemento el número de oxidación que le corresponde como si se tratase de una unión iónica. Así, en el ejemplo del cloruro de hidrógeno se dice que el cloro tiene número de oxidación —1 y el hidrógeno +1.

De acuerdo con estas ideas es fácil atribuir a cada elemento de un compuesto, cualquiera que sea el tipo de enlace que deba atribuírsele, una valencia o número de oxidación que es necesario cuando se trata de ajustar las ecuaciones de oxidación-reducción. Para esto deben tenerse en cuenta las siguientes reglas:

a) El número de oxidación de los elementos libres (sin combinar) es cero.

b) Los números de oxidación del hidrógeno y del oxígeno (con muy pocas excepciones) es +1 y —2 respectivamente.

c) La suma algébrica de los números de oxidación de los elementos que forman una molécula es cero.

Así, por ejemplo: El nitrógeno en el NH_3 tiene número de oxidación +3. El Cl en el ClO_4K es +7, ya que entre los cuatro átomos de O suman —8, que disminuido en +1 del K, dejan ese número para el Cl. El Mn en el MnO_4K también tiene número de oxidación +7.

IGUALACION DE LAS ECUACIONES DE OXIDACION REDUCCION. SEMIRREACCIONES ION-ELECTRON.—Puesto que la mayoría de las reacciones de oxidación-reducción tienen lugar entre electrolitos en disolución acuosa, la manera más adecuada para ajustar las ecuaciones correspondientes, cuando presentan alguna dificultad a primera vista, es la conocida por método del ion-electrón.

En este procedimiento se desdobla la ecuación total en dos ecuaciones parciales o semirreacciones completamente ajustadas, una que exprese la oxidación del reductor y otra indicando la reducción del oxidante, poniendo de manifiesto la pérdida o ganancia de electrones en cada caso. Luego como el número total de electrones ganados y perdidos debe ser el mismo, se multiplican los coeficientes de cada ecuación parcial por números que igualen el número de electrones que figura en cada una. Finalmente se suman las dos ecuaciones miembro a miembro y se obtiene la ecuación total ajustada, sin más que añadir los coeficientes que puedan faltar de substancias que no se oxidan ni se reducen. Así, por ejemplo, el ácido nítrico diluido disuelve al

cobre oxidándolo, mientras él mismo se reduce a NO. Las ecuaciones parciales serán:

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3e \longrightarrow NO + 2\,H_2O$$
$$Cu - 2e \longrightarrow Cu^{++}$$

Obsérvese que en la primera ecuación parcial se pone de manifiesto la actuación del ion NO_3^- como realmente interesa y también la presencia de los iones H^+ necesarios para formar agua y dejar la ecuación ajustada. Ahora hay que multiplicar la primera ecuación por 2 y la segunda por 3 y sumando miembro a miembro queda:

$$\begin{array}{ll} 2/ & NO_3^- + 4\,H^+ + 3e \longrightarrow NO + 2\,H_2O \\ 3/ & Cu - 2e \longrightarrow Cu^{++} \\ \hline & 2\,NO_3^- + 8\,H^+ + 3\,Cu \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,Cu^{++} \end{array}$$

En esta ecuación sólo hay que añadir para completarla seis iones NO_3^- que se necesitan para formar con los tres Cu^{++} tres moléculas de nitrato de cobre, siendo por tanto la reacción final:

$$8\,NO_3H + 3\,Cu \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,(NO_3)_2Cu$$

Un ejemplo de este procedimiento lo encontraremos en la oxidación del SO_4Fe por el MnO_4K. En esta ecuación el MnO_4K se convierte en sal manganosa, es decir, se pasa de MnO_4^- a Mn^{++}, por lo que la ecuación parcial será:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O$$

que ya está ajustada tanto en lo que se refiere a los átomos como eléctricamente. La ecuación iónica parcial en la que se expresa la oxidación del ion ferroso a férrico, se expresa por:

$$Fe^{++} - 1e \longrightarrow Fe^{+++}$$

Ahora, multiplicando la primera ecuación por 1 y la segunda por 5 y sumando, se tiene la reacción total:

$$\begin{array}{ll} 1/ & MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O \\ 5/ & Fe^{++} - 1e \longrightarrow Fe^{+++} \\ \hline & MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{++} \longrightarrow Mn^{++} + 4\,H_2O + 5\,Fe^{+++} \end{array}$$

y la ecuación molecular completa será:

$$2\,MnO_4K + 8\,SO_4H_2 + 10\,SO_4Fe \longrightarrow 2\,SO_4Mn + 8\,H_2O + 5\,(SO_4)_3Fe_2 + SO_4K_2$$

CAPITULO **19**

Las grandes industrias catalíticas inorgánicas

DESCOMPOSICION DEL AGUA POR EL CARBON. OBTENCION DEL GAS DE SINTESIS.—Cuando se hace pasar una corriente de vapor de agua sobre carbón al rojo, según las condiciones en que se realice se obtiene:

$$C + H_2O \Longleftrightarrow CO + H_2 \qquad (1)$$

o bien:

$$C + 2\ H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + 2\ H_2 \qquad (2)$$

Designando por [C] la concentración de vapor de carbono, resultan para la fase gaseosa las dos condiciones de equilibrio siguientes, deducidas de la aplicación de la ley de las masas a ambas reacciones:

$$\frac{[CO]\cdot[H_2]}{[C]\cdot[H_2O]} = K_1 \qquad \frac{[CO_2]\ [H_2]^2}{[C]\ [H_2O]^2} = K_2$$

donde sustituyendo una de ellas el valor de [C] sacado de la otra, resulta:

$$\frac{[CO]\ [H_2O]}{[CO_2]\ [H_2]} = K$$

equivocado
inversión de la fracción

lo que quiere decir que en la fase de vapor, a temperatura constante, el equilibrio viene condicionado por la ecuación:

$$CO + H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + H_2$$

equilibrio que es independiente de la presión puesto que es el mismo el número de molúculas que intervienen en ambos miembros.

La mezcla de CO y H_2 recibe el nombre de *gas de agua* y se utilizó como combustible para mover motores de las fábricas.

Como la reacción (1) es endotérmica, el carbón se enfría, por lo que

primeramente se inyecta a través del carbón aire que aviva la combustión, al mismo tiempo que se obtiene un *gas de aire* también combustible:

$$\underbrace{4\,N_2 + O_2}_{\text{aire}} + 2\,C \Longleftrightarrow 2\,CO + 4\,N_2$$

y cuando el carbón está al rojo blanco, se interrumpe la entrada de aire y se hace pasar vapor de agua hasta que se enfría el carbón, en cuyo momento se hace pasar nuevamente aire y así sucesivamente. Solía disponerse de dos generadores por donde alternativamente se hacía pasar aire y vapor de agua, reuniendo, en todos los casos, los gases obtenidos de manera que esta mezcla tenía una composición constante.

El estudio de los valores de las constantes de equilibrio, indica que para obtener un buen gas de agua, con 50 % de hidrógeno y 40 % de CO, es necesario emplear temperaturas superiores a los 1.300° C.

Como el gas de aire contiene nitrógeno juntamente con el óxido de carbono, mezclando el gas de aire con el gas de agua en la proporción adecuada y haciendo reaccionar la mezcla nuevamente con vapor de agua a 500° C en presencia de óxido férrico como catalizador, se obtiene una mezcla de nitrógeno, hidrógeno y anhídrido carbónico:

$$5\,CO + 5\,H_2 + 4\,N_2 + 2\,CO + 7\,H_2O \longrightarrow 7\,CO_2 + 12\,H_2 + 4\,N_2$$

y si esta mezcla se hace pasar a presión sobre agua, el anhídrido carbónico se disuelve y quedan el hidrógeno y el nitrógeno en la proporción justa para la síntesis del amoníaco. Por esta razón la mezcla de gases citadas se llama *gas de síntesis*.

Cuando el gas de agua se hace pasar con más vapor de agua sobre óxido férrico a 500° C, se obtiene una mezcla de hidrógeno y CO_2; y eliminando éste como en el caso anterior, queda solamente el hidrógeno, siendo éste el mejor método para obtenerle industrialmente.

Si el gas de agua se adiciona de hidrógeno hasta la proporción $CO + 2\,H_2$, se obtiene una mezcla apta para la síntesis del metanol.

AMONIACO.—El amoníaco (NH_3) se forma en la Naturaleza por fermentación de materias orgánicas nitrogenadas, por cuya razón se encuentra el nitrógeno en las tierras de labor bajo la forma de compuestos amoniacales.

Se obtiene industrialmente por el método de Haber, que consiste en la unión directa de sus elementos:

$$N_2 + 3\,H_2 \Longleftrightarrow 2\,NH_3$$

Como según se deduce de la ecuación, cuatro moléculas dan lugar a dos, la reacción tiene lugar con disminución de volumen, por lo que se ayuda la reacción aumentando la presión. El equilibrio por otra parte estaría des-

plazado hacia la formación de amoníaco a temperaturas bajas, pero entonces la reacción sería sumamente lenta; en cambio a temperaturas elevadas la reacción es más rápida, pero el equilibrio se desplaza en sentido contrario. Como consecuencia se emplean temperaturas de 500° C y presiones de 200 atmósferas en presencia de catalizadores que favorecen la reacción.

En el laboratorio se puede obtener por acción de los hidróxidos sobre las sales amónicas:

$$2\,ClNH_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Cl_2Ca + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

El amoníaco es un gas incoloro de olor penetrante característico que provoca el lacrimeo. Es más ligero que el aire y se liquida fácilmente a temperatura ordinaria por presión, dando un líquido en donde las moléculas están muy polimerizadas, lo mismo que ocurre con el agua. Debido a esto tiene un elevado calor específico y también un elevado calor de vaporización, absorbiendo al vaporizarse gran cantidad de calor, por lo que se usa para producir frío en neveras y máquinas frigoríficas. También como el agua, por ser su molécula de carácter polar, el amoníaco líquido es un buen disolvente de muchas sales, y sus disoluciones son conductoras de la electricidad.

Se disuelve mucho en agua (a 0° un litro de agua 1176 de NH_3), por lo que se admite que reacciona con ella formando hidróxido amónico, lo que explica el que la reacción tenga carácter alcalino o básico:

$$NH_3 + H_2O \Longleftrightarrow NH_4OH$$

La unión se debe a la facilidad con que el amoníaco capta un protón, convirtiéndose en ion NH_4^+ que queda unido por atracción electrostática al ion OH^-, en el caso del agua. Las moléculas de hidróxido amónico están disociadas en parte, y por esto se comporta como base débil.

$$NH_4OH \Longleftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Por la misma razón el amoníaco reacciona con los ácidos dando sales amónicas, en las que el ion NH_4^+ actúa como monovalente positivo:

$$ClH + NH_3 \longrightarrow ClNH_4 \qquad SO_4H_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow SO_4(NH_4)_2$$

El amoníaco puede oxidarse por el aire o por el oxígeno, pero los productos de la oxidación que se obtienen son distintos según las condiciones de la reacción: En oxígeno puro el amoníaco arde dando nitrógeno y agua:

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

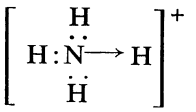
En presencia de catalizadores, el amoníaco se oxida por el aire dando

agua y óxido nítrico, reacción que se emplea para la obtención del ácido nítrico, como veremos después:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

El amoníaco se reconoce por su olor y porque da humos blancos al aproximar una varilla humedecida con ácido clorhídrico conc., debido a la formación de cloruro amónico sólido. Se emplea en la fabricación de nitrato y sulfato amónicos (abonos nitrogenados) para fabricar ácido nítrico, y por su elevado calor de vaporización se emplea en las máquinas frigoríficas.

SALES AMONICAS.—Las sales amónicas se caracterizan por contener el ion NH_4^+, cuya estructura es:



donde tres hidrógenos están unidos al nitrógeno por enlaces covalentes y el cuarto por un enlace covalente dativo en que el nitrógeno proporciona el par de electrones. Este ion está unido por enlace electrovalente al radical ácido.

Las sales amónicas están ionizadas en sus disoluciones acuosas, pero cuando se electrolizan se obtiene en el cátodo una mezcla de hidrógeno y amoníaco debido a que el radical amonio se descompone.

Se reconocen porque con una base fija desprenden amoníaco, que se reconoce por su olor:

$$ClNH_4 + NaOH \longrightarrow ClNa + H_2O + NH_3$$

ACIDO NITRICO.—El ácido nítrico se conoce en el comercio por el nombre de agua fuerte.

El ácido nítrico se obtenía industrialmente por la acción del ácido sulfúrico sobre el nitrato de Chile; reacción que sirve para obtenerle también en el laboratorio:

$$H_2SO_4 + NaNO_3 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

Actualmente la industria obtiene el ácido nítrico a partir del nitrógeno del aire. Para ello primeramente se obtiene amoníaco, el cual se oxida catalíticamente a 600° haciéndolo pasar junto con aire a través de mallas de platino (fig. 19-1).

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

y este óxido nítrico, al enfriarse los gases, se une con más oxígeno formando dióxido de nitrógeno:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

Este gas, mezclado con aire, atraviesa una torre de absorción, donde recibe una lluvia de agua, transformándose en ácido nítrico:

$$2\,NO_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,NO_3H$$

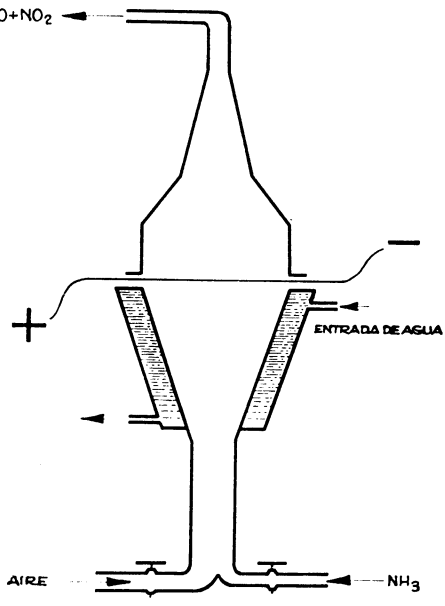


FIGURA 19-1.

En otro procedimiento, el óxido nítrico se obtiene por unión directa de sus elementos, nitrógeno y oxígeno, haciéndolos pasar a través de la llama de un arco eléctrico:

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$$

los gases al salir del arco se enfrían bruscamente a 600°, con lo cual el óxido nítrico se une a más oxígeno y forma dióxido de nitrógeno:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

el cual es absorbido por agua obteniéndose como antes ácido nítrico. Sin embargo, este procedimiento sólo puede usarse cuando se dispone de energía eléctrica barata.

El ácido nítrico es un líquido incoloro de olor picante. Cuando se calienta el ácido diluido, desprende vapores más ricos en agua que en ácido, por lo cual se concentra la disolución, pero cuando ésta llega a la concentración del 69,2 % de ácido, los vapores que se desprenden tienen esa misma concentración, por lo que no se puede obtener un ácido más concentrado. Este es el ácido nítrico concentrado del comercio, cuya densidad es 1,41.

Para obtener ácido nítrico exento de agua, es necesario destilar en el vacío el ácido concentrado de 69,2 %, mezclado con ácido sulfúrico que actúa como deshidratante. Este ácido se descompone por la acción de la luz a temperatura ordinaria dando vapores de NO_2 que tiñen el ácido de rojo,

$$2\,NO_3H \longrightarrow 2\,NO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O$$

y la disolución así formada, que emite al aire vapores rojos, recibe el nombre de ácido nítrico fumante.

El ácido nítrico es un oxidante enérgico, oxidando el azufre a ácido sulfúrico, el fósforo a ácido fosfórico y disuelve los metales más electronegativos que el hidrógeno. Pero el producto de la reducción del ácido nítrico es diferente según su concentración: Cuando se emplea ácido concentrado (d = 1,4) se obtiene NO_2 y cuando se utiliza ácido diluido se obtiene NO como producto de la reducción:

$$4\,NO_3H + Cu \longrightarrow 2\,NO_2 + (NO_3)_2Cu + 2\,H_2O$$
$$8\,NO_3H + 3\,Cu \longrightarrow 2\,NO + 3\,(NO_3)_2Cu + 4\,H_2O$$

La mezcla de tres partes de ácido clorhídrico con una de ácido nítrico concentrados, recibe el nombre de agua regia, porque disuelve el oro y el platino:

$$3\,HCl + NO_3H + Au \longrightarrow Cl_3Au + 2\,H_2O + NO$$

Se emplea en la industria para obtener compuestos nitrados, muchos de los cuales son fuertemente explosivos (T. N. T. y nitroglicerina). Se emplea también como oxidante y para la obtención de nitratos y materias colorantes.

Los nitratos son todos solubles en agua, donde se encuentran muy ionizados por ser electrólitos fuertes. Algunos son de gran importancia como los nitratos de sodio y potasio. Se descomponen a temperatura alta desprendiendo oxígeno, por lo que son buenos oxidantes.

ANHIDRIDO SULFUROSO.—Se obtiene por combustión del azufre o de los sulfuros metálicos. En este caso se oxida tanto el azufre como el metal:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$
$$4\,S_2Fe + 11\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

Industrialmente se emplea la pirita de hierro (S_2Fe) que se tuesta en hornos especiales de parrillas giratorias (fig. 19-2). Por la parte superior va entrando la pirita que cae sucesivamente a las parrillas mientras en sentido contrario circula el aire. Primero la pirita se seca y al llegar a la parte inferior, a temperatura cada vez mayor, se tuesta, recogiéndose las cenizas en la parte inferior del horno, mientras por la parte superior sale el anhídrido sulfuroso arrastrado por el exceso de aire.

En el laboratorio, el anhídrido sulfuroso se obtiene por reacción entre un sulfito y un ácido:

$$SO_3Na_2 + 2\,ClH \longrightarrow 2\,ClNa + H_2O + SO_2$$

o también por reacción entre el ácido sulfúrico concentrado y caliente sobre cobre o carbón.

El anhídrido sulfuroso es un gas incoloro de olor picante y sofocante (olor a pajuelas). Se liquida a presión ordinaria a temperatura de —8° y se

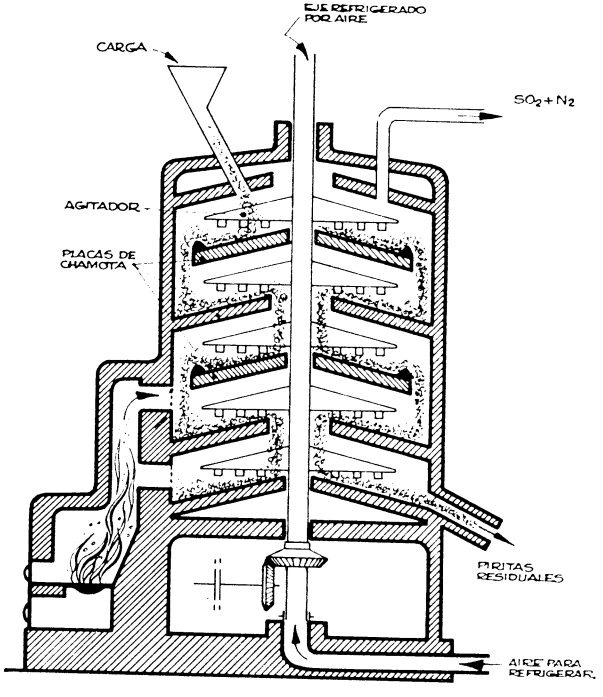


FIGURA 19-2.

disuelve en el agua comunicándole carácter ácido, por lo que se admite que reacciona con ella para formar ácido sulfuroso:

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow SO_3H_2$$

Este ácido no puede obtenerse libre, porque al evaporar la disolución se descompone desprendiéndose el anhídrido sulfuroso, pero se conocen sus sales neutras y ácidas, llamadas sulfitos y bisulfitos respectivamente.

Desde el punto de vista químico, el anhídrido sulfuroso actúa como reductor enérgico, apoderándose del oxígeno. Así en presencia de esponja de platino y temperatura elevada, reacciona con el oxígeno, convirtiéndose en anhídrido sulfúrico:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_3$$

En virtud de su poder reductor se emplea como decolorante y como desinfectante. Por su fácil licuación y elevado calor de vaporización se emplea para máquinas frigoríficas y sus sales, los sulfitos, en la fabricación del papel, como disolventes de la lignina.

ACIDO SULFURICO.—Recibe en el comercio el nombre de aceite de vitriolo. El ácido sulfúrico se obtiene industrialmente por dos procedimientos: El método de las cámaras de plomo y el método de contacto.

MÉTODO DE LAS CÁMARAS DE PLOMO.—Este método es el más antiguo y va siendo sustituido por el método de contacto.

La materia prima es el anhídrido sulfuroso, que se contiene en los hornos de tostación de piritas, de donde después de privarle del polvo mediante separadores de polvo, pasa a un recinto de nitración. Allí estos gases aun muy calientes, pasan sobre un vasija que contiene nitrato sódico y ácido sulfúrico que forman ácido nítrico, que a esa temperatura se descompone dando óxidos de nitrógeno que se incorporan a la corriente gaseosa.

$$2\,NO_3H = N_2O_3 + H_2O$$

Los gases procedentes de los hornos de tostación, junto con los óxidos de nitrógeno incorporados, penetran en la parte inferior de una torre, llamada torre de Glober, cuya misión explicaremos luego, y salen por la parte superior penetrando en las cámaras de plomo.

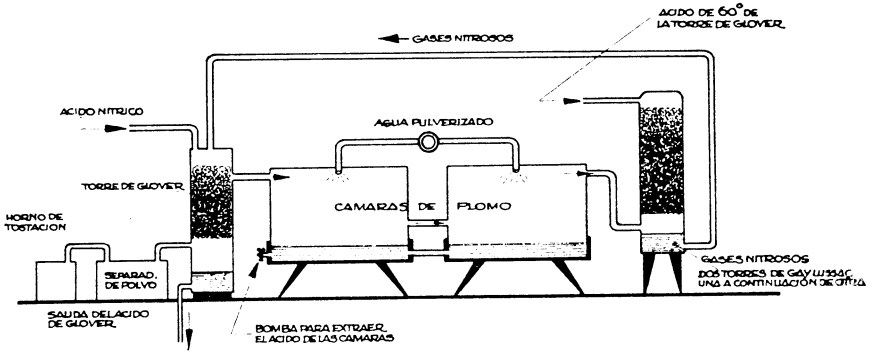


FIGURA 19-3.

Las cámaras de plomo, que dan el nombre al método (fig. 19-3), son dos o tres cámaras con un volumen total de cuatro o cinco mil m^3, forradas de plomo para hacerlas inatacables por el sulfúrico. En ellas penetra el anhídrido sulfuroso junto con los vapores nitrosos y reaccionan con el vapor de agua que se introduce también en ellas, formándose el ácido sulfúrico, que en estado líquido se deposita en el fondo de las cámaras. Este ácido

que resulta diluido se eleva a la parte superior de la torre de Glober y se deja caer por ella para su concentración como diremos luego.

Los gases procedentes de las cámaras de plomo, penetran en la parte inferior de una segunda torre, llamada de Gay-Lussac, donde se retienen los óxidos de nitrógeno que arrastran, saliendo por la chimenea solamente nitrógeno y el exceso de oxígeno.

Las reacciones que tienen lugar en las cámaras de plomo, no están definitivamente aclaradas. De un modo sencillo puede suponerse que primero reacciona el anhídrido sulfuroso con los óxidos de nitrógeno, el oxígeno y el agua formando un compuesto llamado ácido nitrosilsulfúrico:

$$2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,SO_2(OH)ONO$$

el cual reaccionando de nuevo con el agua forma ácido sulfúrico mientras se regeneran los óxidos de nitrógeno, que obran de catalizador:

$$2\,SO_2(OH)ONO + H_2O \Longleftrightarrow 2\,SO_4H_2 + N_2O_3$$

La torre de Gay Lussac tiene como misión la recuperación de los óxidos de nitrógeno, que tiene lugar al ponerse en contacto los gases procedentes de las cámaras de plomo con una lluvia de ácido sulfúrico concentrado que cae desde la parte superior. La torre, de unos trece metros de altura, está revestida de plomo y rellena de material subdivisor también inatacable, para hacer más íntimo el contacto del ácido sulfúrico concentrado con los gases. Este ácido cargado de los óxidos de nitrógeno que disuelve (nitrosa) se eleva hasta la parte superior de la torre de Glober.

La misión de la torre de Glober es triple. De una parte en ella se enfrían los gases muy calientes que proceden de los hornos hasta la temperatura adecuada para penetrar en las cámaras. Por otra, el calor que pierden aquellos gases sirve para concentrar el sulfúrico que procede de las cámaras que desciende desde su parte alta. Finalmente el ácido concentrado y cargado de óxidos de nitrógeno procedente de la parte baja de la torre de Gay Lussac, al descender por la torre de Glober desprende estos vapores que penetran de nuevo en las cámaras. El ácido que se recoge en la parte inferior de la torre de Glober, es concentrado y en parte se eleva a la parte superior de la torre de Gau Lussac, para recuperación de los vapores nitrosos y el resto se retira y envasa para su venta.

MÉTODO DE CONTACTO.—Este método debido al químico alemán Winkler se funda en la oxidación directa del anhídrido sulfuroso por el oxígeno del aire en presencia de amianto platinado a 400° que obra de catalizador

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_3 + 23.000 \text{ calorías.}$$

El anhídrido sulfúrico es recogido sobre agua, con la que forma ácido sulfúrico:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

Sin embargo, en esta reacción, gran parte del SO_3 escaparía sin reaccionar con el agua, por lo que se recoge sobre ácido sulfúrico concentrado con el que forma ácido pirosulfúrico; al que luego se adiciona agua dando ácido sulfúrico:

$$SO_4H_2 + SO_3 \longrightarrow S_2O_7H_2 \qquad S_2O_7H_2 + H_2O \longrightarrow 2\,SO_4H_2$$

El agua se añade para mantener constante la concentración del ácido en 98,3 %, y se retira de vez en cuando una parte del ácido formado.

Como la oxidación del SO_2 es exotérmica, para mantener la temperatura del catalizador y de los tubos donde se encuentra sin rebasar el límite de-

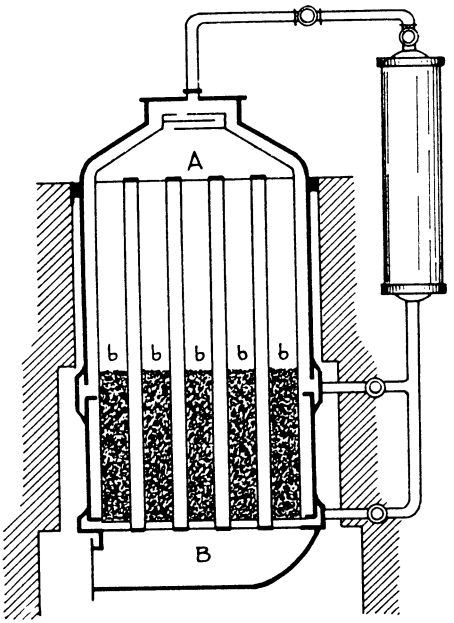


FIGURA 19-4.

bido, se hacen penetrar los gases reaccionantes en éstos después de rodearlos exteriormente para refrigerarlos (fig. 19-4).

La purificación de los gases reaccionantes ha de ser muy rigurosa, porque pequeñas cantidades de impurezas envenenan el catalizador inutilizándolo.

PROPIEDADES DEL ACIDO SULFURICO.—El ácido sulfúrico es un líquido incoloro, viscoso y muy denso (d = 1,84), soluble en todas proporciones en el agua, con gran desprendimiento de calor. Por esto, para evitar salpicaduras debe añadirse el ácido concentrado sobre el agua, agitando constantemente.

El desprendimiento de calor que tiene lugar al unirse el ácido sulfúrico concentrado con el agua, se debe a la formación de hidratos muy estables (asociaciones de moléculas de ácido y de agua) y demuestra la gran afinidad del ácido para el agua.

El ácido sulfúrico concentrado es por tanto un agente deshidratante enérgico, llegándose a apoderar no sólo del agua, sino del hidrógeno y oxígeno de las substancias orgánicas (papel, almidón, azúcar, etc.) carbonizándolas.

El ácido concentrado se disocia algo en anhídrido sulfúrico y agua, manifestándose entonces la acción oxidante del SO_3. Así, pues, el ácido sulfúrico concentrado es un agente oxidante enérgico, que reacciona con los metales más electronegativos que el hidrógeno (metales seminobles) formando sulfato metálico y desprendiendo anhídrido sulfuroso:

$$2\,SO_4H_2 + Cu \longrightarrow SO_2 + SO_4Cu + H_2O$$

Debido a su elevado punto de ebullición (338° C) el ácido sulfúrico descompone numerosas sales de ácidos más volátiles, dejando libres estos ácidos. Así se obtienen el ácido nítrico y clorhídrico entre otros:

$$SO_4H_2 + ClNa \longrightarrow SO_4HNa + ClH$$

El ácido diluido está ionizado dando iones H_3O^+ (hidronio) como todos los ácidos, y por esta razón el ácido sulfúrico diluido tiene las propiedades generales de los ácidos, atacando los metales con desprendimiento de hidrógeno, reaccionando con los hidróxidos, carbonatos, etc.

El ácido sulfúrico es de gran importancia por sus numerosas aplicaciones, siendo algunas de las más importantes la fabricación de sulfato amónico y de superfosfatos (abonos), la purificación del petróleo y la obtención de sulfatos y otros productos químicos.

El ácido sulfúrico y los sulfatos solubles, se reconocen porque con el cloruro bárico dan un precipitado blanco de sulfato de bario.

CAPITULO **20**

Reacciones nucleares y energía atómica

EL NUCLEO ATOMICO Y SUS CONSTITUYENTES.—En el capítulo 5 y 6 pudimos ver cómo el descubrimiento de los rayos catódicos (electrones), rayos canales (iones positivos), rayos X y radiactividad (rayos α, β y γ) hicieron comprender a los físicos que los átomos eran mucho más complejos de lo que en un principio se había imaginado. La experiencia de Rutherford, atravesando una lámina metálica muy fina con proyectiles constituidos por partículas α muy rápidas, le permitió idear su modelo atómico, semejante a un sistema solar diminuto, que luego fue perfeccionado por Bohr y Sommerfeld. Este modelo atómico sigue siendo en parte válido, aunque haya habido necesidad de prescindir de las órbitas electrónicas como trayectorias bien definidas y del mismo electrón como partícula bien determinada en el tiempo y en el espacio como consecuencia del principio de incertidumbre y de la mecánica ondulatoria.

El átomo consta de un núcleo central cargado positivamente en el que se encuentra casi toda su masa, rodeado de una región con carga eléctrica negativa debida a que en ella se encuentran cierto número de electrones que compensan la carga positiva del núcleo, resultando el átomo eléctricamente neutro en conjunto.

Lo que resulta más notable es que el núcleo ocupa una pequeña parte del volumen total del átomo (10^{-15} del átomo) y puesto que en él se encuentra la casi totalidad de la masa del mismo su densidad alcanza valores enormes ($5 \cdot 10^{12}$ veces superior al uranio). También es interesante observar que el diámetro de los átomos no varía mucho de unos a otros, pues el mayor de los átomos es solamente cinco veces mayor que el más pequeño de ellos.

La estructura de la corteza electrónica, de la que dependen las propiedades químicas de los elementos, se conoce con mucha seguridad, pero no se puede decir otro tanto del núcleo, cuyos componentes y estructura, aun hoy, no es bien conocida.

En un principio, cuando sólo se conocía el protón y el electrón, las partículas α emitidas por los cuerpos radiactivos se consideraron formadas por

la asociación de cuatro protones y dos electrones. Como los fenómenos radiactivos consistían en la expulsión de partículas α o β (electrones) de los núcleos (además de la emisión de rayos γ que acompañan a muchas emisiones β) se pudo imaginar el núcleo formado por protones y electrones. Tantos protones como indique el peso atómico y un número de electrones igual a la diferencia entre el peso atómico y el número atómico. Así, por ejemplo, en el caso del oxígeno, el núcleo estaría formado por 16 protones junto con 8 electrones, con lo que en conjunto resulta una partícula cargada con ocho cargas positivas, que son las compensadas por los ocho electrones extranucleares que este átomo contiene.

Desde entonces se han descubierto numerosas partículas que pueden considerarse componentes de los núcleos atómicos. En 1932 fue descubierto el *neutrón* (Chadwick) de masa casi idéntica al protón, pero sin carga eléctrica. El *positrón* fue descubierto también procedente de los núcleos atómicos; es una partícula gemela del electrón, pero de carga positiva. Cuando se produce esta partícula tiene una existencia brevísima porque se aniquila con un electrón produciendo una partícula de luz, es decir, un fotón:

$$e^+ + e^- = \text{fotón}.$$

En 1956 se ha podido comprobar experimentalmente la existencia de otra partícula prevista desde hace tiempo: el *neutrino,* de masa mucho menor que el electrón y sin carga eléctrica.

Según Fermi, el protón y el neutrón son dos estados de una partícula única, la cual puede pasar de uno a otro por emisión de un electrón positivo o negativo y un neutrino, según los esquemas siguientes:

$$\text{neutrón} \longrightarrow \text{protón} + e^- + \text{neutrino}$$
$$\text{protón} \longrightarrow \text{neutrón} + e^+ + \text{neutrino}$$

También fue previsto en 1935 y descubierto poco después en el estudio de los rayos cósmicos el *mesón.* Han sido identificados dos tipos de mesones de masa diferente llamados *mesones* π y *mesones* μ, los primeros con carga positiva, negativa o sin carga alguna y los segundos con carga positiva o negativa.

Finalmente debemos añadir que desde 1955 se conoce otra partícula, el *antiprotón,* de masa igual al protón, pero dotado de carga negativa.

No obstante, a pesar de la existencia de toda esta variedad de partículas, los físicos han tenido buenas razones para admitir, como generalmente se hace, que el núcleo de los átomos se encuentra formado por dos tipos de partículas: los protones y los neutrones. Los primeros en número igual al número atómico Z y los segundos en número igual a la diferencia entre el número atómico y la masa atómica ($N = A - Z$). Así, en el caso del oxígeno ya citado, el núcleo estaría formado por ocho protones y otros ocho

PARTÍCULAS NUCLEARES FUNDAMENTALES

Símbolo	Nombre	Carga	Masa
ν	neutrino	0	0
β^- e^-	electrón	—e	0'0005486
e^+	positrón	+e	0'0005486
u	neutrón	0	1'00866
p	protón	+e	1'00728
α	partícula α	+2e	4'00279

neutrones. El núcleo de un átomo de litio estaría formado por tres protones (número atómico 3) y cuatro protones (peso atómico 7). El núcleo de helio está formado por dos protones y dos neutrones.

ISOTOPOS.—En 1913 Thomson ideó un procedimiento para determinar la relación entre la carga y la masa de los átomos ionizados, haciendo pasar un estrecho haz de rayos canales del gas sometido a experiencia a través de un campo eléctrico y otro magnético. Estos campos desvían desigualmente los iones que poseen diferente relación carga/masa, y cuando caen sobre una placa fotográfica se dibujan tantas líneas parabólicas como relaciones distintas se dan.

Este procedimiento perfeccionado por Aston, permite determinar con enorme precisión la masa de los iones cuando todos tienen igual carga, que es lo que ocurre cuando se emplea un elemento único. El aparato de Aston, llamado espectrógrafo de masas, ha permitido comprobar que los elementos químicos no están formados por átomos todos iguales, sino por familias de átomos caracterizados por tener su núcleo formado por igual número de protones (igual carga y por tanto igual corteza electrónica), pero distinto número de neutrones y por consiguiente distinto peso. Estos átomos que se diferencian en el número de neutrones de su núcleo reciben el nombre de *isótopos*, y lógicamente tienen pesos atómicos enteros, puesto que contienen un número entero de protones y neutrones llamados unos y otros nucleones. Cuando se determina el peso atómico de un elemento por procedimientos químicos, se obtienen pesos atómicos intermedios entre los de los isótopos que contiene según la proporción de cada uno. Así el neón contiene dos isótopos de pesos 20 y 22, siendo el peso atómico en conjunto 20,183, debido a que la proporción del primero es mucho mayor que la del segundo.

Para distinguir los distintos núcleos isótopos se suele usar el símbolo del elemento de que se trate, colocando en la parte inferior izquierda un número que indica el de protones que contiene y en la parte superior del mismo lado otro que indica el número total de protones y neutrones, es decir, de

nucleones contenidos, llamado número másico. Así los isótopos del neón son $^{20}_{10}Ne$ y $^{22}_{10}Ne$ y en general si el número atómico de un isótopo es Z y el número de masa es A, ese isótopo se representaría por $^{A}_{Z}E$.

ESCALAS FISICAS Y QUIMICAS DE PESOS ATOMICOS.—El descubrimiento de los isótopos del oxígeno tuvo una consecuencia insospechada. Efectivamente: El espectrógrafo de Aston descubrió que el oxígeno está constituido por una mezcla de tres elementos isótopos de masas 16, 17 y 18 en proporción de 99,757, 0,039 y 0,204 por ciento. Ahora bien: cuando se determina el peso atómico de un elemento, lo que se hace es comparar la masa de un átomo de ese elemento con la unidad elegida que es 1/16 de la masa del átomo de oxígeno, pero al tomar esta unidad no se ha tomado un átomo de oxígeno único, sino el valor medio de los tres isótopos naturales en la proporción ya indicada en que se encuentran.

En consecuencia se establecieron dos escalas de pesos atómicos, la química y la física. En la primera, los pesos atómicos se refieren a la masa media de la mezcla natural de los isótopos del oxígeno a la que se asigna el valor 16,0000. En la segunda, los pesos atómicos se refieren a la masa del isótopo 16 del oxígeno a la que se da el valor 16,0000.

En la escala física el valor de la masa atómica de la mezcla de isótopos del oxígeno, teniendo en cuenta la proporción de cada uno de ellos, sería:

$$(16 \times 0'99757) + (17 \times 0'00039) + (18 \times 0'00204) = 16'00447$$

y como a este valor se le da en la escala química el de 16,00000 resulta que los pesos atómicos físicos son siempre algo más altos que los pesos atómicos químicos y para obtener aquéllos a partir de éstos se han de multiplicar por el factor $\frac{16{,}00447}{16{,}00000} = 1{,}00028$.

Los pesos atómicos químicos se usan universalmente en Química, pero los pesos atómicos físicos se emplean en el estudio de los procesos en que intervienen los núcleos atómicos.

LA LEY DE LOS DESPLAZAMIENTOS Y LAS FAMILIAS DE ELEMENTOS RADIACTIVOS.—Ahora estamos en condiciones de entender perfectamente el significado de la ley de los desplazamientos de Soddy y Fajans y el origen de las familias radiactivas. En efecto, la emisión de una partícula α ($^{4}_{2}\alpha$), que contiene dos protones y dos neutrones, significa que el núcleo emisor queda con cuatro unidades menos de peso y con dos cargas nucleares de menos, por lo que el nuevo elemento debe tener un peso atómico menor en cuatro unidades y un número atómico menor en dos unidades.

La emisión de una partícula β se interpreta como la rotura de un neu-

trón nuclear, con formación de un protón y salida de un electrón o partícula β^-:

$$\text{neutrón} \longrightarrow \text{protón} + \beta^- + \text{neutrino}$$

por tanto el elemento que se origina de esta transformación no cambia de peso atómico, pero la aparición en su núcleo de un nuevo protón a costa de un neutrón hace aumentar su carga nuclear en una unidad y por tanto lo mismo ocurre a su número atómico.

Los elementos radiactivos van emitiendo partículas α o β y van transformándose hasta que se origina un elemento estable, en cuyo momento termina la serie de transformaciones. Las tres familias de elementos radiactivos naturales terminan en el mismo elemento, el plomo, si bien se trata de tres isótopos de este elemento de masas 206, 207 y 208.

La razón de que haya elementos que sean inestables no se conoce perfectamente, pero de ello nos ocuparemos más adelante.

TABLA DE LA FAMILIA DEL URANIO

N.º atómico	Elemento	Radiación emitida	Peso atómico
92	Uranio I	α	238
90	Uranio X_1	β	234
91	Uranio X_2	β	234
92	Uranio II	α	234
90	Ionio	α	230
88	Radio	$\alpha\beta\gamma$	226
86	Emanación	α	222
84	Radio A	α	218
82	" B	β	214
83	" C	β	214
84	" C′	α	214
82	" D	β	210
83	" E	β	210
84	Polonio	α	210
82	Plomo	Estable	206

DEFECTO DE MASA Y ESTABILIDAD NUCLEAR.—Conociendo con exactitud la masa del protón, la masa del neutrón y la masa del electrón, parece lógico suponer que la masa atómica (peso atómico físico) de un elemento "puro", es decir, formado por un solo isótopo, podría calcularse sumando las masas de todos los protones y neutrones contenidos en el núcleo y añadiendo la suma de las masas correspondientes a los electrones extranucleares. Sin embargo, la experiencia enseña que la masa atómica calcu-

lada del modo antedicho es algo diferente del valor hallado experimentalmente. Así para el caso del helio tendríamos:

2 protones	2·1'00728	= 2'01456
2 neutrones	2·1'00866	= 2'01732
2 electrones	2·0'000548	= 0'00110
Peso atómico calculado		4'03298
Peso atómico hallado experimentalmente		4'00260

De los datos anteriores se desprende que existe una pérdida de masa o *defecto de masa* como consecuencia de la reunión de los nucleones para formar los núcleos atómicos, la cual proviene de la elevadísima cantidad de energía que se libera en este proceso (*).

La pérdida de masa que se produce en la formación de un núcleo dividida por el número de nucleones recibe el nombre de *fracción de empaque.* Evaluada la mencionada pérdida de masa de un núcleo en energía recibe el nombre de *energía de enlace* de dicho núcleo y si se divide este valor por el número total de nucleones que contiene se obtiene lo que se llama *energía de enlace media,* que representa la pérdida de masa, evaluada en energía, de cada nucleón por término medio.

Naturalmente, se ha relacionado la energía de enlace media de un núcleo con su estabilidad, considerando que un núcleo es tanto más estable cuanto más exotérmica es su formación de manera que la energía de enlace media es una medida de la estabilidad del núcleo.

Si se representa la energía de enlace media de los distintos núcleos en función de sus números másicos, se obtiene una curva que primero asciende rápidamente y luego desciende lentamente, lo que prueba que los elementos de masas medias, a los que corresponde los mayores valores de la energía de enlace media, presentarán la máxima estabilidad nuclear frente a la desintegración natural o provocada por choques con otras partículas, etc. (figura 20-1).

ESTRUCTURA DE LOS NUCLEOS.—Si se calcula la energía desprendida en la formación de un núcleo de varios nucleones determinando la que se desprendería al adicionar sucesivamente las distintas partículas, se obtiene un resultado sorprendente. Mientras que la adición de un neutrón a un protón ${}_1^1H + {}_0^1N \longrightarrow {}_1^2H$ libera poca energía (2,1 Mev), el paso ${}_2^3He + {}_0^1N \longrightarrow {}_2^4He$, que en fin de cuentas no significa más que la adición de un neutrón a un núcleo desprende casi diez veces más energía (20,5 Mev),

(*) De acuerdo con la ecuación de Einstein $E = mc^2$ en la que m es la masa expresada en gramos, c es la velocidad de la luz en cm./seg. y E la energía medida en ergios, 1 gr. masa equivale a $1 \times 300\,000\,000\,00^2 = 9 \cdot 10^{20}$ ergios.

lo que indica que este núcleo de cuatro nucleones es particularmente estable.

Cuando se representa la energía liberada al añadir una a una las partículas que forman el núcleo en función de la masa del mismo, se obtiene

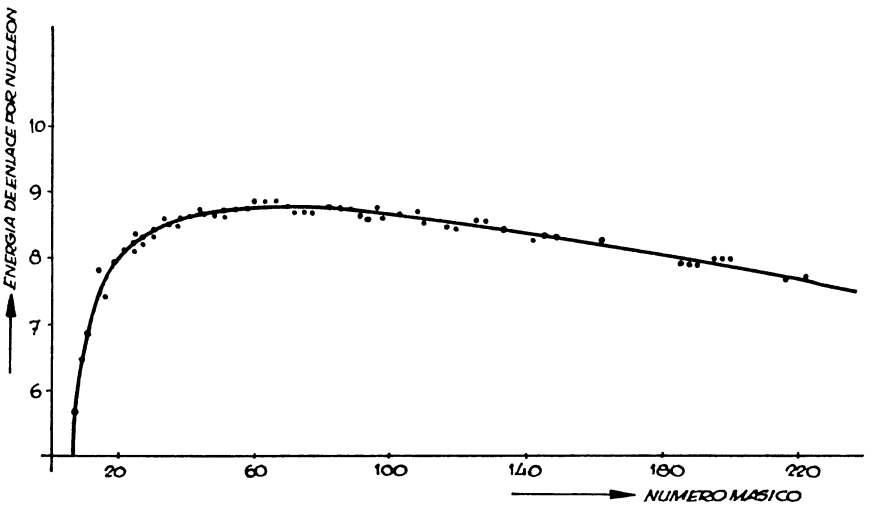


FIGURA 20-1.

una gráfica que recuerdan las curvas de los potenciales de ionización, que alcanzaban valores máximos cuando se añadía el electrón que completaba una órbita electrónica.

Se ha observado también la gran estabilidad de núcleos que contienen 2, 8, 20, 28, 50, 82 ó 126 protones y los que poseen esos números de neutrones, en los cuales la entrada del último nucleón provoca gran desprendimiento de energía quedando muy ligado y dando gran estabilidad al núcleo. En cambio cuando un núcleo tiene uno de esos números de nucleones más uno, éste queda lábil y tiende a escaparse. La existencia de estos números llamados números mágicos más favorables para la estabilidad nuclear y la estabilidad en general, de aquellos núcleos que contienen pares de protones y de neutrones parece indicar que los nucleones están distribuidos en los núcleos en ciertos niveles donde existe un apareamiento de partículas semejante al que hemos visto entre los electrones extranucleares. Un nivel energético nuclear podría tener en principio dos protones y dos neutrones.

Por otra parte se sabe que los núcleos tienen propiedades magnéticas que demuestran que los nucleones están dotados de movimientos orbitales que determinan un momento magnético nuclear, cuyo estudio ha sido también de gran importancia para el conocimiento de la estructura nuclear,

confirmándose la posibilidad de establecer para el núcleo un modelo en capas, donde las partículas individuales tienen un papel fundamental.

El cálculo preciso de los niveles energéticos nucleares no es posible por ahora porque no se conoce la naturaleza de las fuerzas nucleares. No obstante, partiendo de ciertas hipótesis, se han podido establecer de una manera muy concordante con los datos experimentales y se han podido justificar la existencia de los mencionados números mágicos.

FUERZAS NUCLEARES. INESTABILIDAD NUCLEAR: RADIACTIVIDAD NATURAL.—Es evidente que, en el caso de los núcleos estables, existen fuerzas de atracción entre los nucleones que les mantienen unidos por encima de las repulsiones eléctricas entre los protones. Por tanto es natural admitir que estas fuerzas de atracción son muy intensas cuando las partículas están muy próximas, pero decrecen rápidamente con la distancia,

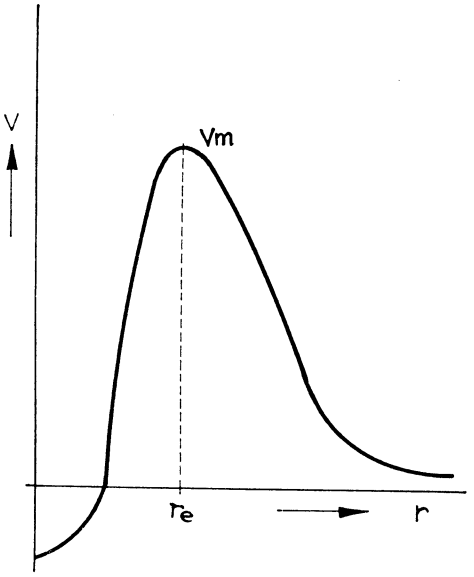


FIGURA 20-2.

tal vez en razón inversa de la cuarta potencia de ella. Así, cuando se acerca a un núcleo una partícula cargada positivamente (un protón, por ejemplo) ésta se siente repelida cada vez con mayor fuerza a medida que alcanza puntos más próximos al núcleo, es decir, de mayor potencial eléctrico en el campo de éste, pero cuando logra acercarse suficientemente, la repulsión coulombiana es superada por la atracción que sólo actúa a distancias muy pequeñas, y la partícula es solicitada hacia el núcleo penetrando en él. Por

esto se dice que el núcleo está rodeado de una barrera de potencial y se admite que su radio es la distancia a que cambia la repulsión por la atracción (fig. 20-2).

Estas fuerzas atractivas nucleares parece que tienen lugar mediante un canje de energía entre neutrones y protones, lo cual explicaría la tendencia observada en los núcleos estables más ligeros de poseer neutrones y protones en números cuya relación N/P es próximamente la unidad. Ahora bien, en los núcleos pesados, cuando crece el número de protones, la repulsión

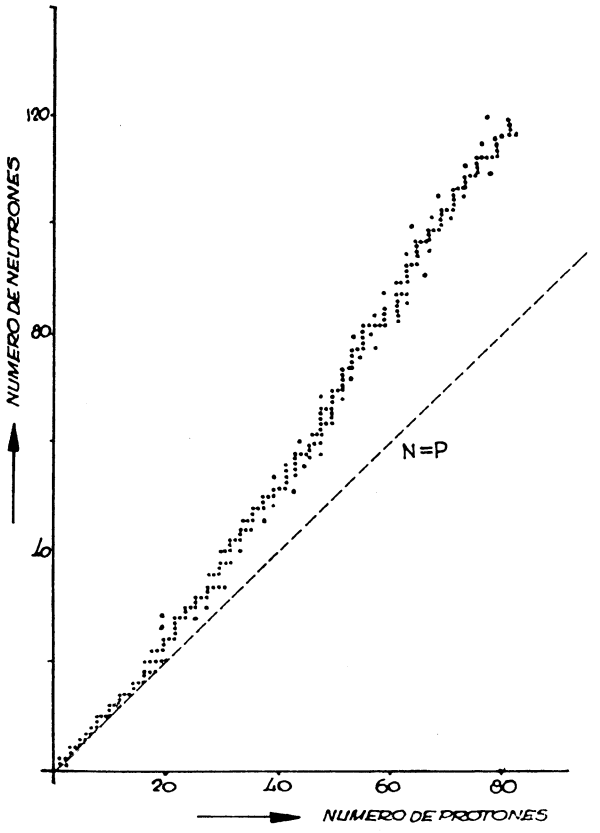


FIGURA 20-3.

coulombiana entre ellos debe ser un factor de inestabilidad, por lo que para compensar esta tendencia se observa en los núcleos estables una mayor proporción de neutrones, siendo entonces la relación N/P mayor que la unidad.

Si tomando en abscisas el número de protones y en ordenadas el de neu-

trones de los núcleos, representamos por puntos del plano los núcleos estables de los elementos naturales, se obtiene una serie de puntos que primeramente siguen una orientación general según la línea representativa $N = P$, pero que luego presentan una tendencia a adentrarse en la zona donde $N > P$. Una curva media trazada entre estos puntos representará para los distintos valores de N o P el valor de la relación N/P de máxima estabilidad teórica (fig. 20-3).

Resulta entonces que un exceso de neutrones o de protones puede ser causa de inestabilidad nuclear, y se admite que cuando un átomo radiactivo emite una partícula β, es porque contiene exceso de neutrones, y con esta emisión, que hace desaparecer un neutrón convertido en protón, reajusta la relación N/P dándole un valor más favorable (*).

Otra causa de inestabilidad nuclear que explica la emisión de partículas α por los elementos radiactivos naturales es el exceso de masa. Cuando un núcleo tiene una masa superior a 209 resulta inestable espontáneamente y tiende a pasar a una zona de estabilidad por emisión de partículas α. La tendencia general de los núcleos a alcanzar estabilidad mediante los reajustes indicados, es el origen de la radiactividad, y cuando un núcleo resulta inestable, emite partículas α o β hasta conseguir la estabilidad: Así se originan las familias radiactivas que terminan cuando se produce un elemento estable.

REACCIONES NUCLEARES Y RADIACTIVIDAD ARTIFICIAL.— Durante mucho tiempo se presentó la radiactividad como un fenómeno natural sobre el cual no se podía influir de ninguna manera. Las transformaciones atómicas no parecían estar en absoluto al alcance del hombre.

Por eso el descubrimiento de Rutherford en 1919 fue realmente sensacional. Haciendo pasar partículas α por nitrógeno, fueron detectadas unas radiaciones muy penetrantes que resultaron estar constituidas por núcleos de hidrógeno, es decir, por protones. El hecho se explicó admitiendo que la partícula α, al chocar con los núcleos de nitrógeno, penetra en ellos produciéndose un nuevo núcleo correspondiente a un isótopo del oxígeno al mismo tiempo que se expulsa un protón. Se trata, pues, de una verdadera reacción nuclear que se expresa por la ecuación:

$$_{2}^{4}\mathrm{He} + {}_{7}^{14}\mathrm{N} \longrightarrow {}_{8}^{17}\mathrm{O} + {}_{1}^{1}\mathrm{H}$$

A partir de este momento se sucedieron las experiencias semejantes y se probó que muchos elementos ligeros sufrían transmutaciones análogas.

(*) La relación N/P puede disminuir también por emisión de un neutrón, pero este caso es sumamente raro y no se da en los procesos naturales. El reajuste de la relación N/P cuando hay exceso de protones se realiza por emisión de positrones, cosa que ocurre en muchos elementos radiactivos artificiales, o por emisión de protones, fenómeno sumamente raro también.

Una de ellas dio lugar al descubrimiento del neutrón: Efectivamente, en 1930, Bothe y Becher, bombardeando berilio con partículas α del polonio, observaron la aparición de unas partículas muy penetrantes que no se desviaban por la acción de los campos eléctricos o magnéticos, que resultaron ser neutrones:

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{9}_{4}\mathrm{Be} \longrightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

En 1934 fue descubierta la radiactividad artificial en un proceso de este tipo. F. Joliot e I. Curie, observaron que cuando bombardeaban boro o aluminio mediante partículas α tenía lugar una transmutación con emisión de neutrones, pero tenía lugar también una emisión de positrones que continuaba algún tiempo después de haber cesado el bombardeo de las partículas α. El hecho fue explicado cuando se pudo probar que en ambos casos se producían núcleos inestables que sufrían luego una transmutación radiactiva con emisión de positrones. Los procesos son:

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{13}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{30}_{15}\mathrm{P} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

pero los núcleos $^{13}_{7}\mathrm{N}$ y $^{30}_{15}\mathrm{P}$ resultan inestables, transmutándose así:

$$^{13}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C} + \mathrm{e}^{+}$$

$$^{30}_{15}\mathrm{P} \longrightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + \mathrm{e}^{+}$$

En realidad no hay diferencia entre las reacciones nucleares en que se producen núcleos estables y las que producen núcleos inestables o radiactivos. La partícula es absorbida por el núcleo embestido produciéndose un núcleo inestable, que en un tiempo pequeñísimo se descompone en una serie de productos. Si estos productos son estables el proceso ha terminado, pero si alguno de ellos es inestable, sufre una nueva descomposición en un período de tiempo más o menos breve. Este es el caso de los elementos radiactivos artificiales.

La técnica de los bombardeos de los elementos mediante partículas de gran energía se ha ido perfeccionando, empleando, por un lado, diversidad de proyectiles [partículas α ($^{4}_{2}\mathrm{He}$), protones ($^{1}_{1}\mathrm{H}$), deuterones ($^{2}_{1}\mathrm{H}$), electrones (e^{-}) y sobre todo neutrones ($^{1}_{0}\mathrm{n}$)] y, por otro, dotando a estos proyectiles de mayor energía cada vez. Las partículas positivas (protones, deuterones y partículas α) presentan la dificultad de que son rechazadas por los núcleos, especialmente cuando son de elementos pesados, lo cual explica que los primeros éxitos se obtuviesen con elementos ligeros y que para lograr reacciones con elementos más pesados haya habido necesidad de acelerarlos, dotándoles de energías de centenares de millones de electrón-voltios.

Los aceleradores de partículas electrizadas son de varios tipos, pero todos se fundan en el mismo principio: Las partículas electrizadas son sometidas a un campo eléctrico lo más intenso posible, bajo cuya acción adquieren grandes velocidades y energías (acelerador electrostático de Van der Graff). En el ciclotrón de Lawrence, las partículas positivas se producen en el centro de una caja cilíndrica situada entre los polos de un gran electroimán y quedan sometidas a la acción de un campo eléctrico alterno de varios miles de voltios; este campo sometería a las partículas a un movimiento alternativo, pero en el seno del campo magnético del imán se convierte en un movimiento helicoidal, con el cual las partículas giran con radio cada vez mayor y con velocidades cada vez mayores, hasta salir según una dirección tangencial por una abertura convenientemente dispuesta para embestir los núcleos tratados. El bevatrón tiene un funcionamiento semejante, pero está dispuesto para acelerar electrones, a los que puede dotar de energías del orden de 10^9 e V.

Son ejemplos de reacciones nucleares obtenidas con protones las siguientes:

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

$$^{15}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Ejemplos de reacciones nucleares con deuterones son:

$$^{63}_{29}\mathrm{Cu} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{64}_{30}\mathrm{Zn} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

$$^{63}_{29}\mathrm{Cu} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{61}_{28}\mathrm{Ni} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

También se han conseguido transmutaciones nucleares mediante rayos X y rayos gamma (fotones).

TRANSMUTACIONES NUCLEARES MEDIANTE NEUTRONES. FISION DEL URANIO.—Los neutrones tienen la ventaja sobre las partículas electrizadas positivamente de no ser repelidos por los núcleos, a los que se pueden acercar sin necesidad de atravesar barreras de potencial, y sobre los electrones su mayor masa. El empleo de neutrones como proyectiles contra núcleos atómicos se inició pronto tras su descubrimiento y se obtuvieron distintas transmutaciones. Hoy, que se dispone de una fuente ilimitada de neutrones en las pilas atómicas, todos los elementos, salvo el helio, han sido transmutados por bombardeos con neutrones.

La mayoría de las reacciones nucleares con neutrones tienen como consecuencia la captura del neutrón por parte del núcleo, y como esto lleva consigo el aumento de la relación N/P, suele el núcleo resultante dar salida a un electrón (rayos β) y convertirse en un núcleo de un elemento situado un lugar más avanzado en el sistema periódico que el primitivo que tomó el neutrón. Por esta razón, cuando Fermi y sus colaboradores bombardearon

uranio con neutrones lentos (los neutrones lentos tienen mayor probabilidad de choque) y observaron la producción de rayos β, esperaban obtener elementos transuránicos, es decir, elementos situados más allá del uranio en la tabla periódica, desconocidos en la Naturaleza. La identificación química de tales elementos no era fácil y, al intentarlo, dos investigadores alemanes, Hahn y Strassmann, comprobaron que se trataba de elementos diversos entre los que encontraron bario, lantano, cerio y kripton, que eran realmente fragmentos del núcleo de uranio partido en núcleos de dimensiones aproximadamente iguales a la mitad de aquél. El fenómeno ha recibido el nombre de fisión nuclear y fue el punto de partida para el aprovechamiento de la energía nuclear o atómica.

BOMBA ATOMICA Y REACTORES ATOMICOS.—Efectivamente, la fisión del uranio, que puede expresarse por la ecuación

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{236}_{92}U \longrightarrow ^{139}_{56}Ba + ^{94}_{36}Kr + 2'5\ ^{1}_{0}n + Q \text{ calorías}$$

va acompañada de un desprendimiento colosal de energía que procede de la pérdida de masa ocasionada. En total, contando la energía que llevan las partículas emitidas, la que corresponde a los rayos γ emitidos, etc., etc., cada fisión supone un desprendimiento de 200 M e V y por cada gramo de uranio 235 totalmente desintegrado una cantidad de energía equivalente a 19,78 millones de kilocalorías.

Y como, por otra parte, la fisión de un núcleo de uranio proporciona de dos a tres nuevos neutrones, cabe la posibilidad de que estos neutrones secundarios incidan sobre otros núcleos de uranio, desintegrándolos, y las fisiones se multipliquen rapidísimamente, dando lugar a lo que se llama una *reacción en cadena.* Como todo esto puede tener lugar en un tiempo del orden de los microsegundos, el desprendimiento de energía tiene las características de una tremenda explosión. La condición necesaria para que esto ocurra es que el número de neutrones que intervienen en un instante de la reacción sea superior al que intervino en la fase inmediatamente anterior de la fisión en cadena, o, lo que es lo mismo, que la relación entre estos dos números, llamada *factor de multiplicación,* sea superior a la unidad.

La suerte para los primeros investigadores fue que empleando el uranio natural no es fácil conseguir que el factor de multiplicación sea mayor que la unidad, debido, primeramente, a que el uranio natural está formado por tres isótopos (U234, U235, U238), de los cuales sólo el uranio 235 es fisible directamente por bombardeo con neutrones y éste se encuentra solamente en la proporción del 0,71 % ; luego que, precisamente por ello, los neutrones pueden ser capturados por núcleos no fisibles y, finalmente, que los neutrones pueden simplemente escapar de la masa de uranio, si ésta es de pequeño tamaño, antes de provocar nuevas fisiones. Para conseguir, por tanto, la reacción en cadena era preciso primeramente separar el isótopo 235, y

luego hacer que la masa de uranio fuese superior a cierto valor, llamada *masa crítica.*

La seperación del isótopo U 235 constituyó una empresa industrial y científica de primer orden. Conseguido este isótopo puro, la bomba atómica consistió en reunir en un instante dado dos porciones de uranio 235, cada una de ellas inferior a la masa crítica, pero que sumadas forman una masa superior a la crítica (entre 10 y 30 kg.), produciéndose entonces la tremenda explosión cuyos efectos destructivos no son comparables a los de los mayores explosivos, a pesar de que la materia realmente desintegrada no pasa del 2 % del total empleado.

Ya en 1939, E. Fermi había sugerido la posibilidad de producir una reacción en cadena controlada y no explosiva mediante neutrones lentros, de manera que la energía producida pudiera ser aprovechada. Esto se consiguió con uranio natural y grafito como moderador de los neutrones. Estos, al pasar desde el núcleo que los produce al que tienen que desintegrar, se ven obligados a "tropezar" varias veces con átomos de carbono con cuyos choques disminuye su velocidad hasta los límites adecuados.

La pila de Fermi estaba formada por bloques de uranio separados por ladrillos de grafito, formando un apilamiento de forma cúbica, de donde le viene el nombre de pila. Para absorber los neutrones e impedir que su número pasase de los límites convenientes se usaban barras de cadmio que se introducían más o menos profundamente en el conjunto de la pila, de manera que la velocidad de la reacción en cadena se podía mantener al ritmo deseado. Primeramente funcionó la pila con una potencia de ½ vatio y luego se elevó a 200 vatios.

Hoy existen numerosas pilas con una potencia total de millones de megavatios, usándose en unos casos como moderador grafito y otras agua pesada, en la que el deuterio es el elemento moderador.

EL PLUTONIO Y LOS ELEMENTOS TRANSURANICOS.—Como se ha dicho, la mayor parte del uranio natural la constituye el isótopo U 238, que puede capturar un neutrón dando lugar a la siguiente reacción nuclear:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}U + \beta^-$$

en la que, como se ve, después de la emisión de un electrón o rayo β se forma un elemento de número másico 239 y número atómico 93, es decir, que se trata del primer elemento transuránico, denominado neptunio. Este elemento, que se forma en cantidades considerables en las pilas atómicas de uranio natural, es radiactivo y por emisión de una nueva partícula β se convierte en el elemento transuránico más importante que es el plutonio, de igual peso atómico pero de número atómico 94:

$$^{239}_{93}U \longrightarrow ^{239}_{94}Pu + \beta^-$$

La importancia del plutonio consiste en que se trata de un material fisible, como el U 235, y con él se fabrican igualmente bombas atómicas. Su producción en gran escala se hace a través de las pilas atómicas de uranio natural, donde el material ya gastado se trata de manera adecuada para separar el plutonio.

Estos elementos transuránicos y todos los demás, hasta el laurencio número atómico 103, han sido preparados y constituyen los llamados elementos actínicos (14 elementos donde se completa la órbita electrónica 5f).

FUSION NUCLEAR.—Los núcleos ligeros pueden fundirse entre sí para formar otros núcleos más pesados, produciendo centenares de veces más energía que en la fisión del uranio. La dificultad estriba en que las barreras de potencial que se han de vencer generalmente son elevadas y se requiere, para iniciar la reacción, temperaturas del orden de millones de grados, como ocurre en el sol, en el cual se admite se está produciendo continuamente energía como consecuencia de una transformación de hidrógeno (o mejor dicho, de protones) en helio, que puede explicarse por el llamado ciclo de Bethe.

La llamada bomba de hidrógeno se basa en este principio y usa como detonador una bomba atómica ordinaria que produce la temperatura necesaria para que se produzca la reacción nuclear de fusión. Aunque la reacción específica de fusión empleada no se conoce, puede ser alguna como la siguiente:

$$_{1}^{2}D + {}_{1}^{2}D \longrightarrow {}_{2}^{4}He$$

ISOTOPOS RADIACTIVOS Y SUS APLICACIONES.—El poder someter cualquier elemento a la acción de los neutrones en las pilas atómicas, como ya se ha dicho, ha permitido obtener infinidad de isótopos de todos ellos. Hoy día se conocen en total 281 núcleos estables y más de 1.600 inestables; en total, cerca de 2.000 isótopos distintos comprendidos entre el hidrógeno y el laurencio.

Las aplicaciones de los radioisótopos son numerosísimas. Se emplean radioisótopos como trazadores, pues mezclados con los elementos no radiactivos, permiten seguir la marcha y el destino final de tales elementos, detectándolos a causa de su radiactividad. También en Química el empleo de tales trazadores ha permitido comprobar el mecanismo de ciertas reacciones, y ha permitido hallar nuevos métodos de análisis químico (análisis por dilución isotópica y análisis por activación).

De todos modos, el empleo más extenso de radioisótopos se hace en Biología y en Medicina, bien por la posibilidad de tratar ciertos tumores por radioterapia aplicada en el punto preciso (por ejemplo, el tiroides absorbe el iodo y si éste es radiactivo se puede dosificar la radioterapia sobre un tumor de esa glándula), bien por su empleo como trazadores que permiten estudiar perfectamente el metabolismo de muchas substancias.

CAPITULO 21

El carbono en la Química Orgánica

LA QUIMICA DEL CARBONO.—Hasta la mitad del siglo XIX las substancias químicas elaboradas por los seres vivos, vegetales o animales, se consideraron de naturaleza diferente de las que ofrecían el mundo mineral y de las que hasta entonces sabía fabricar el hombre. Se creía que las primeras solamente podían formarse en el interior de los seres vivos gracias a una fuerza desconocida, llamada fuerza vital, de la que el hombre no podía disponer en el laboratorio, e incluso que las leyes que regían la formación de los compuestos orgánicos eran distintas de las que regían en el mundo inorgánico. De aquí que la Química se dividiese en dos grandes ramas: La Química Inorgánica que estudiaba los compuestos inorgánicos, y la Química Orgánica, que estudiaba los compuestos orgánicos, es decir, los compuestos elaborados por los seres vivos.

Sin embargo, ya en 1818 Wöhler consiguió obtener urea partiendo de substancias minerales, y poco a poco fueron obteniéndose en los laboratorios substancias orgánicas, cuya formación se había creído privativa de los seres vivos, así como muchas otras de naturaleza semejante, llegándose al convencimiento de que entre la Química Inorgánica y la Química Orgánica no existía diferencia esencial y que las leyes generales que rigen la formación de los compuestos inorgánicos se pueden aplicar igualmente a los compuestos orgánicos.

A pesar de todo se ha mantenido la división de la Química en inorgánica y orgánica, teniendo ésta como objeto el estudio de los compuestos de carbono, en razón del elevadísimo número de las combinaciones de este elemento y por razones de orden didáctico, ya que la Química del carbono presenta ciertas particularidades que la diferencian de la Química de los restantes elementos.

CARACTERES PARTICULARES DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS.—Si bien, como se ha dicho, no existen diferencias fundamentales entre compuestos orgánicos e inorgánicos, poseen los primeros y las reacciones entre los mismos ciertos caracteres particulares que justifican la distinción entre Química Inorgánica y Química Orgánica. Pueden citarse:

1. Los compuestos orgánicos son poco estables, descomponiéndose en general antes de los 500° C.

2. Las moléculas de los compuestos orgánicos son de naturaleza homopolar con enlaces covalentes y las reacciones entre ellas son en general lentas, limitadas y con escaso efecto térmico.

3. Los compuestos orgánicos son corrientemente insolubles en agua, pero son solubles en disolventes orgánicos como alcohol, benceno, éter, etc.

4. En la formación de los compuestos orgánicos intervienen muy pocos elementos; suelen contener, además de carbono, hidrógeno y oxígeno, con frecuencia nitrógeno, algunas veces halógenos, azufre o fósforo. Otros elementos forman parte de los compuestos orgánicos muy rara vez y algunos nunca se han encontrado en ellos.

5. En Química Orgánica se da con frecuencia el hecho de que la luz influya tanto en la formación como en la descomposición de substancias, actuando como catalizador de las reacciones correspondientes (fotosíntesis) mientras estos casos son raros en Química Inorgánica (descomposición de los haluros de plata).

Por otra parte, el análisis elemental de una substancia orgánica no se puede realizar por los métodos ordinarios puesto que sus elementos no se encuentran en estado iónico, sino que hay que transformarla previamente, lo que se consigue ordinariamente por oxidación profunda. Así, el carbono forma anhídrido carbónico, el hidrógeno agua, el azufre y fósforo forman ácido sulfúrico y fosfórico respectivamente, los halógenos hidrácidos y algún otro elemento se desprende libre como el nitrógeno.

En cualquier caso basta caracterizar los compuestos ionizables obtenidos mediante los reactivos de análisis inorgánico, para deducir la presencia del elemento correspondiente.

EL CARACTER ESPECIAL DEL CARBONO.—El extraordinario número de compuestos de carbono conocidos se debe al carácter particular del carbono que se reconoce ya a primera vista. Efectivamente: el estar el carbono situado en la columna central del sistema periódico y marcar el tránsito entre los elementos menos electronegativos (metales) y los electronegativos, le permite unirse con igual facilidad a unos y otros. Por otra parte, la tetravalencia del carbono y la posibilidad de este elemento de saturar sus valencias no sólo con otros elementos, sino consigo mismo, para formar cadenas más o menos largas y complejas, hacer crecer enormemente el número posible de compuestos de carbono, a cuyo fin contribuye finalmente la existencia de los isómeros, que en Química orgánica se dan con extraordinaria frecuencia.

ENLACES DEL ATOMO DE CARBONO. LONGITUD Y ANGULOS DE ENLACE.—El carbono en todos los compuestos orgánicos se manifiesta como tetravalente, y sus enlaces son covalentes e iguales entre sí, como se sabe desde hace mucho tiempo, aunque solamente en tiempo relativamente re-

ciente se ha podido explicar este comportamiento, como lo ha hecho Pauling mediante razones de mecánica ondulatoria.

La configuración electrónica del carbono es, como sabemos, $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$, es decir, que posee en la segunda capa electrónica cuatro electrones, dos de ellos situados en un orbital *s* y otros dos, desapareados en dos orbitales *p*. Por tanto, de acuerdo con lo que se dijo en el cap. 9, cabe que actúe como divalente y también, promoviendo uno de sus electrones *s* a un orbital *p* (puesto que en esa capa segunda existen tres orbitales *p*) tener cuatro electrones desapareados y actuar como tetravalente.

Ahora bien, en este caso sería de prever, de acuerdo con el método de los enlaces localizados (cap. 9), tres enlaces *p* dirigidos en el espacio formando ángulos de 90°, y otro enlace *s* no dirigido, puesto que los orbitales *s* tienen simetría esférica. Sin embargo, todo esto está en desacuerdo con la experiencia, según la cual el átomo de carbono puede considerarse situado en el centro de un tetraedro regular con sus cuatro enlaces idénticos, dirigidos hacia los vértices del mismo formando entre sí ángulos de 109,28°.

La explicación de estos hechos se encuentra en que las nubes electrónicas del átomo de carbono libre, es decir, sus orbitales atómicas, se modifican radicalmente cuando se le acercan los átomos o sustituyentes con los que ha de formar los enlaces covalentes. Según ha podido demostrar Pauling, la orbital *s* y las tres orbitales *p* del átomo de carbono libre se combinan linealmente y forman cuatro orbitales idénticas llamadas orbitales híbridas sp^3, cuyas nubes electrónicas no tienen simetría esférica, como las orbitales *s*, ni tienen forma de dos lóbulos extendidos a lo largo de los ejes cartesianos, como ocurre con las tres orbitales *p*, sino que tienen la forma de lóbulos dirigidos hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular donde el átomo de carbono ocuparía el centro, formando entre sí ángulos de 109,28° que es lo que ocurre en realidad.

La unión de un átomo de carbono con cuatro hidrógenos para formar

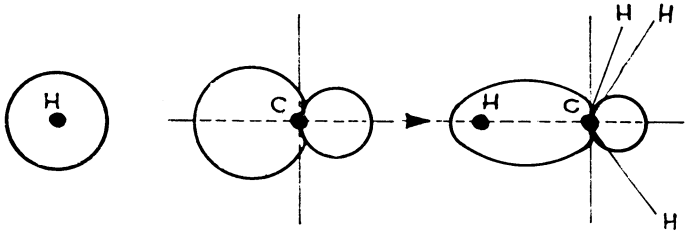


FIGURA 21-1.

el metano se consigue cuando cada una de las orbitales híbridas sp^3 del carbono se superpone con la orbital *s* del átomo de hidrógeno. Se forman así cuatro enlaces, denominados σ, cuyas nubes electrónicas tienen forma

de elipsoides, más o menos alargados, en cuyo interior y hacia los extremos quedan los núcleos (fig. 21-1). Los ejes de estos elipsoides que establecen los enlaces forman ángulos ya dichos.

ENLACES SENCILLO, DOBLE Y TRIPLE ENTRE ATOMOS DE CARBONO.—Los átomos de carbono pueden unirse entre sí formando cadenas más o menos largas. En estas cadenas se encuentran los átomos de carbono unidos, unas veces por enlaces sencillos, y otras por enlaces dobles o triples.

Los enlaces sencillos entre átomos de carbono se originan cuando se recubren mutuamente dos orbitales híbridas sp^3 (una de cada átomo) formándose un enlace σ, cuya nube electrónica tiene, como hemos dicho, forma de elipsoide. Como el recubrimiento tiene que ser máximo, los átomos se disponen de forma que las direcciones de los orbitales híbridos que formán el enlace se encuentran sobre una misma dirección, y por tanto la cadena carbonada de enlaces sencillos tiene sus átomos formando zig-zag y ángulos también de 109,28° (fig. 21-2). La distancia que media entre dos átomos de carbono consecutivos es de 1,54 Å.

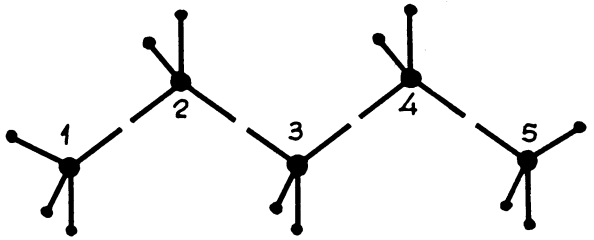


FIGURA 21-2.

En los hidrocarburos saturados, las orbitales híbridas que quedan libres forman con las orbitales *s* de los átomos de hidrógeno otros tantos enlaces σ, así el etano puede representarse como indica la figura 21-3, donde los enlaces C — H sólo se indican por líneas rectas.

Pero en el átomo de carbono no es la hibridación del orbital *s* con los tres orbitales *p* la única forma de hibridación posible. Puede en efecto hibridarse la orbital *s* con solo dos orbitales *p* dando lugar a tres orbitales híbridas denominadas sp^2 y quedar una orbital pura *p*. Esto sucede

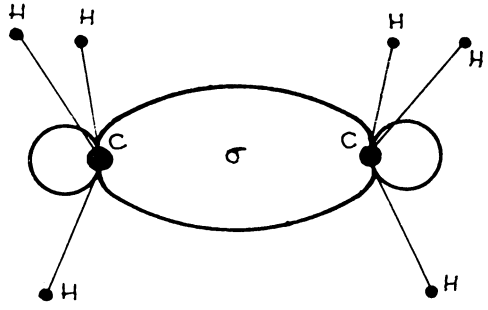


FIGURA 21-3.

cuando se unen dos átomos de carbono mediante un doble enlace, como ocurre en el eteno. En este caso el enlace entre los dos átomos de carbono se realiza mediante un enlace σ formado por superposición de dos orbitales atómicas híbridas sp^2 y lo mismo ocurre en las uniones de los átomos de carbono con los átomos de hidrógeno, realizadas también por enlaces σ resultantes de la superposición de las orbitales híbridas sp^2 del carbono con las orbitales s del hidrógeno; pero entre los átomos de carbono existe otro enlace, del llamado tipo π, que resulta de la interacción de las dos orbitales puras p que quedaban a los mismos y cuyas nubes electrónicas asemejan a dos salchichas, una por arriba y otra por debajo del eje que une los dos átomos de carbón. Entre los átomos de carbono existen, pues, dos enlaces, uno de tipo σ y otro de tipo π, mientras que los enlaces entre los átomos de carbono y de hidrógeno se realizan mediante enlaces tipo σ (fig. 21-4).

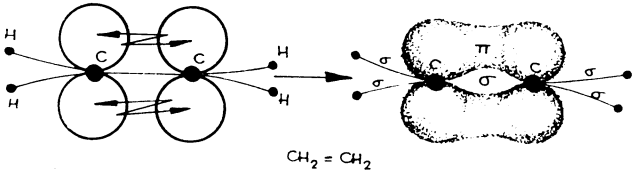


FIGURA 21-4.

Finalmente también puede hibridarse, en el átomo de carbono, la orbital s con una sola orbital p, dando lugar a dos orbitales híbridas denominadas sp, quedándole entonces dos orbitales puras p. Esto ocurre cuando se unen dos átomos de carbono mediante un enlace triple, como sucede en el acetileno. En este caso cada átomo emplea las dos orbitales híbridas sp para enlazarse con el otro átomo de carbono y para unirse a un átomo de hidrógeno mediante enlaces σ, mientras que las dos orbitales p puras que tienen, las emplean para reforzar la unión entre ellos mediante dos nuevos enlaces del tipo π (fig. 21-5).

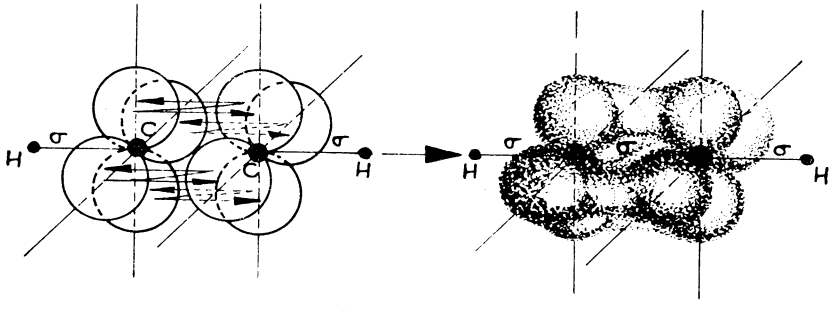


FIGURA 21-5.

En resumen, cuando un átomo de carbono está unido a otro de su misma clase o a un átomo de hidrógeno mediante un enlace sencillo, éste es del tipo σ. Cuando dos átomos de carbono están unidos por doble enlace, uno de ellos es de tipo σ y otro de tipo π. Finalmente, cuando dos átomos de carbono se encuentran unidos por triple enlace, uno de ellos es de tipo σ y dos son de tipo π.

Es muy importante observar que los átomos de carbono unidos por enlace sencillo pueden girar alrededor de la línea de unión, pero que esto no es posible en el caso del doble ni del triple enlace, siendo esto motivo de importantes casos de isomería que veremos más adelante.

Los enlaces σ se originan, pues, por superposición de las orbitales híbridas del carbono entre sí, cuando se enlazan átomos de carbono, o bien por superposición de orbitales híbridas del carbono con orbitales *s* del hidrógeno, en los hidrocarburos. Los enlaces del tipo π, se originan por interacción entre orbitales puras *p* (no hibridadas) de átomos de carbono contiguos.

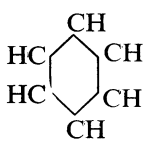
La distancia que media entre dos átomos enlazados por doble o triple enlace, no es la misma que cuando el enlace es sencillo. La distancia es menor en el enlace triple, algo mayor en el caso del enlace doble, y mayor aún cuando el enlace es sencillo.

LOS ENLACES ENTRE LOS ATOMOS DE CARBONO EN EL NUCLEO BENCENICO.—El del benceno, cuerpo fundamental de la química orgánica cíclica, es un caso que por su importancia mereció la atención de los químicos durante mucho tiempo.

El análisis del benceno permite deducir que la fórmula bruta de este cuerpo es CH, pero la determinación de su peso molecular exige que su molécula esté formada por seis veces más átomos, es decir, que su fórmula empírica debe ser C_6H_6.

Para determinar su estructura fue fundamental conocer el hecho de que los seis átomos de hidrógeno ocupaban en la molécula posiciones totalmente equivalentes. Por otra parte, se ha podido demostrar que todos los átomos de carbono se encuentran en un mismo plano.

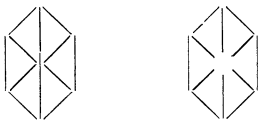
Kekulé propuso una estructura según la cual los seis átomos de carbono del benceno se encuentran formando un anillo exagonal (exágono regular) y cada uno de ellos está unido además a un átomo de hidrógeno.



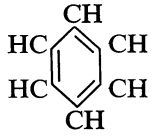
o esquemáticamente

Como para estas uniones cada átomo de carbono sólo necesita tres de las cuatro valencias que tiene, el problema era saber cómo se saturaban las restantes.

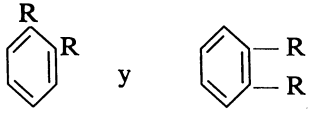
Dejando aparte otros intentos menos afortunados, como el de Claus que suponía que la valencia libre de cada átomo de carbono se saturaba con la del situado en posición diametralmente opuesta, y la del Armstrong-Baeyer, para los cuales la cuarta valencia del carbono se dirigía hacia el centro del anillo donde se saturaban mutuamente, según los esquemas:



el propio Kekulé dio solución al problema colocando en el anillo bencénico tres dobles enlaces alternados como se indica en el esquema siguiente, en el que ya se respeta la tetravalencia del carbono:



Sin embargo, la fórmula de Kekulé no es completamente satisfactoria por dos razones: Primero, porque en Química Orgánica se aprende que los compuestos de cadena carbonada con dobles enlaces tienen carácter no saturado, lo que les permite adicionar fácilmente átomos de hidrógeno, por ejemplo, rompiéndose los dobles enlaces que así se hacen enlaces sencillos, cosa que no ocurre en el benceno. Luego, porque realmente, cuando en el benceno se sustituyen dos átomos de hidrógeno de átomos contiguos de carbono por dos radicales cualesquiera, deberían obtenerse dos cuerpos distintos (isómeros) según que los radicales estuvieran en los extremos de un doble enlace o de un enlace sencillo, es decir, que deberían ser distintos los cuerpos

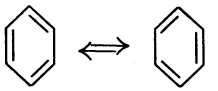


cosa que tampoco ocurre en la práctica.

Finalmente se han podido medir las distancias entre átomos contiguos de carbono en el benceno y se ha comprobado que si bien esta distancia es menor que en el caso del enlace sencillo, es mayor que cuando se trata de un enlace doble.

Estas dificultades desaparecieron en parte cuando se consideraron los

dobles enlaces del benceno, no fijos, sino como oscilantes. Esto significa que los dos esquemas:



son posibles y realmente la molécula de benceno se encuentra alternativamente en ambos estados, por lo que cualquiera de ellos sirve para representarla.

Modernamente este caso de los enlaces oscilantes del benceno se explica como un caso de resonancia en el sentido explicado en el capítulo 9 y se dice que la molécula de benceno resuena entre las dos fórmulas posibles de Kekulé y otras también posibles, lo que explica de la longitud de los enlaces.

La solución más correcta de la estructura del benceno se obtiene estudiando la naturaleza de los enlaces según las teorías modernas de Pauling. En efecto: Los orbitales de los átomos de carbono del benceno se encuentran hibridados como en el caso de los dobles enlaces, es decir, que cada átomo de carbono posee tres orbitales híbridas sp^2 y una orbital pura p. Las tres primeras las emplea cada cual para enlazarse con los dos átomos de carbono contiguos y con el hidrógeno mediante enlaces σ como se in-

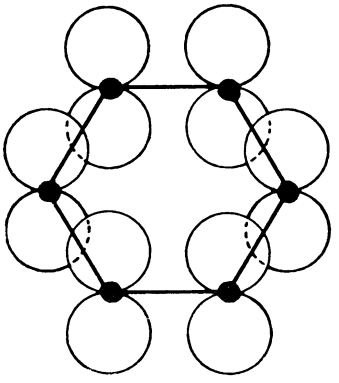


FIGURA 21-6.

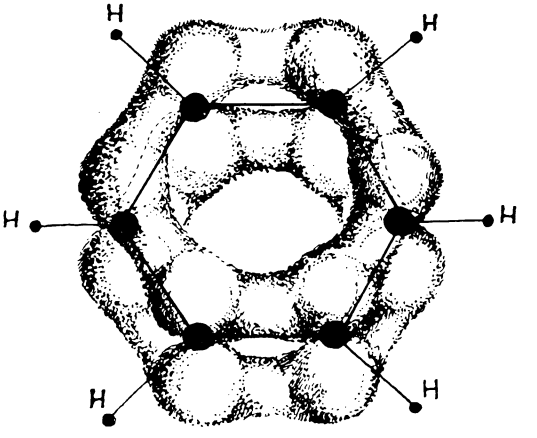


FIGURA 21-7.

dica en el esquema de la figura 21-6, donde se ven las orbitales puras p de cada átomo cuyas nubes electrónicas tienen un lóbulo por arriba y otro por debajo del plano en que están situados los seis átomos de carbono.

Estas orbitales puras p se recubren entonces lateralmente formando en-

laces π, formándose una nube continua por fusión de todas ellas con dos partes por encima y por debajo del plano de los carbonos (fig. 21-7).

Según esta concepción, los enlaces *s* que unen los átomos de carbono están perfectamente localizados, mientras que los enlaces π que refuerzan a los anteriores se encuentran deslocalizados y pertenecen a toda la molécula. La formación de estas nubes electrónicas tal como las hemos descrito es característica de todos los compuestos aromáticos.

Todo esto está en consonancia con lo que se sabe del benceno:

a) La molécula de benceno tiene sus seis átomos de carbono en un mismo plano, pues así el recubrimiento lateral de las orbitales *p* es máximo.

b) Las distancias C — C es intermedia entre el enlace sencillo y el doble.

c) La molécula de benceno presenta poca reactividad, debido a la deslocalización de los enlaces π, no presentando las propiedades típicas de los dobles enlaces.

CAPITULO 22

Isomería

ISOMERIA Y SUS CLASES.—Con frecuencia, especialmente en Química Orgánica, se encuentran substancias que teniendo igual composición química, cualitativa y cuantitativamente, tienen, sin embargo, distintas propiedades. Tales cuerpos reciben el nombre de *isómeros*.

Unas veces la masa molecular de los isómeros es idéntica y tienen por tanto la misma fórmula empírica y el mismo peso molecular. Estos compuestos reciben el nombre de *isómeros propiamente dichos*. Otras veces, la magnitud molecular de uno, y por tanto su peso molecular, es múltiplo del otro, en cuyo caso se dice que éste es un *polímero* de aquél y el fenómeno se conoce con el nombre de *polimería*. Son ejemplos de cuerpos isómeros propiamente dichos la acetona y el propanal, que tienen el mismo peso molecular 58, y la misma fórmula empírica C_2H_6O. Son ejemplos de cuerpos polímeros el benceno y el acetileno, al primero de los cuales corresponde la fórmula empírica C_6H_6 y el peso molecular 78, mientras al segundo corresponde la fórmula C_2H_2 y el peso molecular 26.

La isomería se debe a la diferente disposición de los átomos dentro de la molécula, por lo que es necesario conocer las fórmulas de constitución o *fórmulas desarrolladas* de cada isómero, las cuales deberán dar explicación de las diferencias observadas. Ahora bien, unas veces basta, para explicar las propiedades de los compuestos isómeros, sus fórmulas desarrolladas en un plano, en cuyo caso la isomería se llama *isomería plana*; otras, por el contrario, no pueden ponerse de manifiesto las diferencias de estructura si no se acude a fórmulas desarrolladas en el espacio y entonces la isomería recibe el nombre de *isomería estereoquímica o estereoisomería*.

ISOMERIA PLANA.—La isomería plana puede ser a su vez de varias formas.

La *isomería de cadena* es la de aquellos isómeros cuya diferencia estriba en la distinta forma de su cadena carbonada, como sucede en los hidrocarburos saturados butano normal y metil-propano:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \qquad CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$$

La *isomería de posición* es la de aquellos compuestos que, teniendo las mismas funciones químicas, se diferencian en la distinta colocación de los grupos funcionales, como sucede con el alcohol propílico y el isopropílico, cuyas fórmulas semidesarrolladas son:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2OH \qquad CH_3 - CHOH - CH_3$$

La *isomería de compensación* es, por último, la de aquellos compuestos que a pesar de tener igual fórmula empírica, contienen distintas funciones o grupos funcionales, como sucede con el propanal y la cetona ya citados, cuyas fórmulas semidesarrolladas son respectivamente:

$$CH_3 - CH_2 - CHO \qquad CH_3 - CO - CH_3$$

ISOMERIA ESTEREOQUIMICA.—Mientras todos los casos de isomería expuestos hasta ahora podían explicarse mediante las fórmulas de estructura desarrolladas en el plano, otros casos de isomería que vamos a estudiar a continuación, requiere el empleo de fórmulas desarrolladas en el espacio. Esto sucede con la isomería que se presenta en el ácido láctico del cual se conocen tres isómeros, la del ácido tartárico, del que se conocen cuatro isómeros, y la de otros muchos compuestos.

La estereoisomería puede ser de dos clases: la isomería óptica y la isomería geométrica o isomería cis-trans.

ISOMERIA OPTICA.—Los tres isómeros del ácido láctico como los cuatro del ácido tartárico, presentan las mismas propiedades físicas y químicas, diferenciándose solamente por su acción sobre la luz polarizada. Los isómeros que sólo se diferencian por su acción sobre la luz polarizada, se llaman *isómeros ópticos* y la isomería que se refiere a esta clase de isómeros, isomería óptica.

Sabido es que la luz natural tiene naturaleza ondulatoria (en realidad tiene un doble aspecto ondulatorio y corpuscular como enseña la Física moderna) y que el fenómeno vibratorio tiene lugar en todos los planos que pasan por la dirección de propagación o rayo luminoso, de manera que un rayo de luz natural podría imaginarse como un cepillo limpiatubos, cuyas cerdas distribuidas en todos sentidos alrededor del alambre que las soporta, representarían las direcciones de vibración de la luz. La luz polarizada vibra solamente en un plano, llamado plano de vibración, de forma que la imagen de un rayo de luz polarizada la podríamos obtener con el mismo limpiatubos, cortando todas las cerdas salvo las de un plano determinado.

Las substancias que, cuando son atravesadas por un rayo de luz polarizada, hacen girar en uno u otro sentido el plano de polarización de la luz, se dice que tienen *actividad óptica* o que son activas a la luz polarizada.

De los tres isómeros del ácido láctico, uno desvía el plano de polarización de la luz hacica la derecha y recibe el nombre de ácido láctico dextrogiro, otro lo desvía un ángulo igual hacia la izquierda y se llama por ello ácido láctico levogiro y el tercero es inactivo a la luz polarizada.

ASIMETRIA MOLECULAR.—Ciertas substancias cristalizadas como el clorato sódico y el cuarzo se presentan bajo dos formas activas a la luz polarizada. Si se comparan los cristales de ambas formas activas se observa que no son iguales, sino que unos son con relación a los otros como un objeto y su imagen en un espejo o como la mano derecha respecto a la izquierda, de manera que no sería posible superponerlos. Este mismo hecho fue observado por el químico francés L. Pasteur en los cristales de tartrato sódico amónico, admitiendo que la acción sobre la luz polarizada de estos cuerpos se debe a la manera asimétrica de estar dispuestas las moléculas en el cristal.

Sin embargo, mientras en unas substancias la actividad óptica desaparece al destruir la red cristalina por disolución o fusión de los cristales, otros cuerpos la conservan en estado de fusión o disolución, como sucede con los citados ácidos tartáricos. Esto condujo a Pasteur a suponer que, en estos casos, la actividad óptica se debía a la asimetría de la molécula, pero tal hipótesis no fue definitivamente admitida hasta que Kekulé demostró la estructura tetraédrica del átomo de carbono, poco después de lo cual Le Bel y Van t'Hoff expusieron independientemente la teoría del *carbono asimétrico* y probaron que la actividad óptica se debe a la distribución asimétrica de los átomos o radicales en el interior de la molécula.

ATOMO DE CARBONO ASIMETRICO.—Se llama átomo de carbono asimétrico al que tiene sus cuatro valencias saturadas por cuatro radicales diferentes.

De acuerdo con la teoría del carbono asimétrico, cuando un cuerpo no contiene ningún carbono asimétrico, es inactivo por naturaleza, mientras que todo compuesto que contiene un carbono asimétrico tiene tres isómeros ópticos: uno dextrogiro, otro levogiro y un tercero inactivo que procede de la mezcla, molécula a molécula, de los dos activos, el cual recibe el nombre de *racémico*. Este no puede considerarse como especie química, y puede desdoblarse en sus dos inversos ópticos.

Así, el ácido láctico contiene un átomo de carbono asimétrico, que es el del grugo —CHOH—, pues tiene sus valencias unidas respectivamente a un átomo de hidrógeno, a un oxidrilo, a un radical metilo y a un radical carboxilo. En consecuencia, de acuerdo con la práctica, se conocen los tres isómeros, dos activos ópticos, levogiro y dextrogiro y uno racémico inac-

tivo. Las formas activas de los ácidos lácticos pueden ser representadas por las siguientes fórmulas desarrolladas en el espacio, que como puede comprobarse son una imagen especular de la otra y no superponibles (fig. 22-1).

En el caso del ácido tartárico, COOH — CHOH + CHOH — COOH, existen dos carbonos asimétricos que son los dos carbonos de los grupos

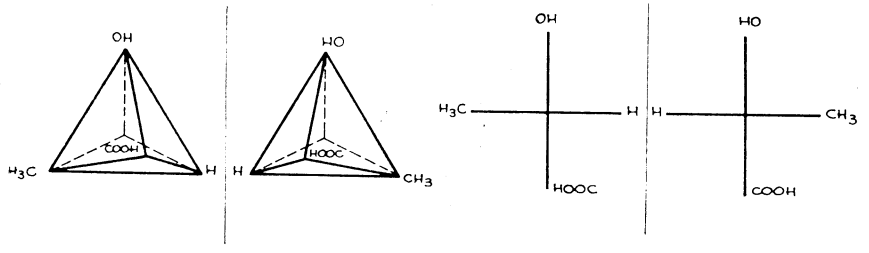


FIGURA 22-1.

— CHOH —. Cuando los dos carbonos asimétricos son dextrogiros, se obtiene el ácido tartárico dextrogiro; cuando los dos son levogiros, se obtiene el ácido tartárico levogiro; cuando uno es dextrogiro y otro levogiro, se obtiene el ácido tartárico inactivo por compensación interna, del cual no se pueden separar los dos isómeros ópticamente activos como es natural.

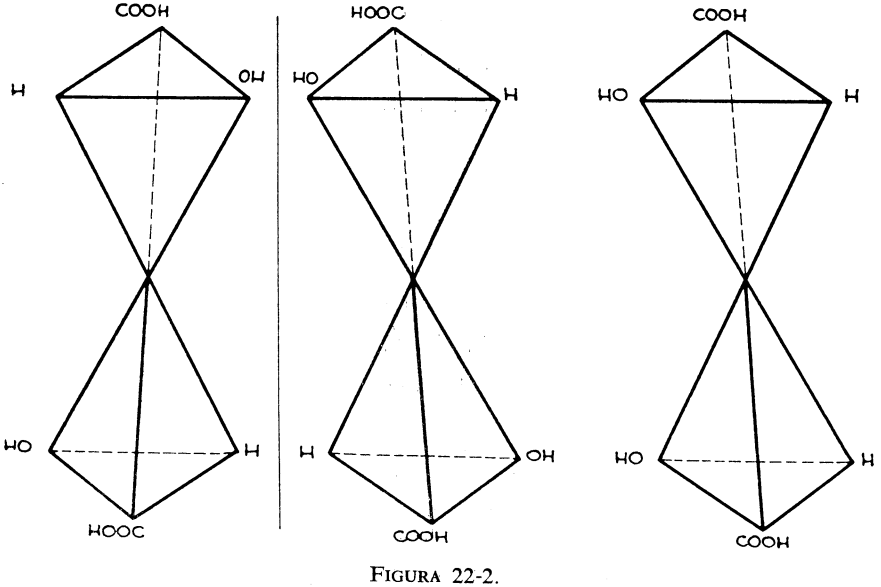
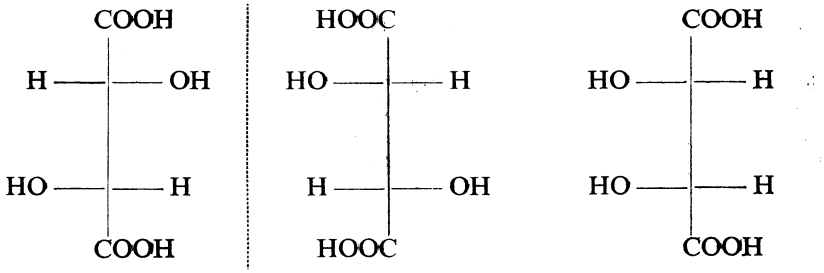


FIGURA 22-2.

Por último, existe un cuarto isómero también inactivo, pero que puede desdoblarse en los dos inversos ópticos, dextrogiro y levogiro, que resulta de la mezcla equimolecular de éstos, y es por tanto el isómero racémico. Las dos formas activas y la forma inactiva por compensación interna, pueden representarse por las fórmulas siguientes, pero debe tenerse en cuenta que no es posible saber realmente cuál es la forma levogira y dextrogira, sino que a una se denomina levogira y la otra debe ser entonces con respecto a ésta como un objeto y su imagen especular (fig. 22-2) o empleando una notación simplificada:



DESDOBLAMIENTO DE RACEMICOS.—El desdoblamiento de racémicos, es decir, la separación de los isómeros ópticos que lo forman, no puede realizarse por procedimientos que son usuales en otros casos porque, como ya hemos dicho, los isómeros tienen la misma solubilidad, el mismo punto de ebullición, etc. Sin embargo, existen tres procedimientos para separar las formas dextrogira y levogira de un racémico, los cuales fueron desarrollados por Pasteur en sus notables estudios sobre los ácidos tartáricos.

El primero de ellos consiste en la separación mecánica de los cristales de una y otra clase escogiéndolos con pinzas finas, aunque tal procedimiento es por supuesto muy laborioso y lento.

Otro procedimiento se funda en que ciertos microorganismos se nutren preferentemente de uno de los isómeros, haciéndolo desaparecer y dejando solamente el otro. Este hecho extraordinario no puede explicarse de manera satisfactoria, pero es de notar que también se conoce el efecto contrario: Compuestos dextro y levogiros tienen actividades distintas sobre ciertos organismos. Así la adrenalina, ópticamente activa, se emplea como estimulante del corazón, siendo la forma levogira diez veces más activa que la dextrogira. Este método se emplea para separar los dos ácidos lácticos, pues sembrando *bacilus acidi lactici* en el racémico, la solución se hace dextrogira porque el bacilo se alimenta del levogiro.

Finalmente el tercer método se funda en la reacción del compuesto racémico, con substancias que forman con cada isómero óptico compuestos de diferente solubilidad, lo que permite separarlos. A continuación se liberan los antípodas ópticos de los compuestos que sirvieron para su separa-

ción. Así, por ejemplo, el lactato de estricnina levogiro es menos soluble que el dextrogiro, pudiendo separarse por este motivo y se puede descomponer luego uno y otro lactato, dejando libres los dos ácidos lácticos.

ISOMERIA GEOMETRICA.—La isomería geométrica es la segunda forma de isomería estereoquímica, llamada también isomería cis-trans.

Esta isomería se debe a la existencia de átomos de carbono enlazados por doble enlace que no permite a las dos mitades de la molécula girar alrededor del eje de unión.

Un caso típico de esta clase de isomería es la que presentan los ácidos maleico y fumárico o butenodioicos, $HOOC-CH=CH-COOH$.

Los carbonos de los grupos $-CH=$ están unidos por un enlace doble, lo que puede entenderse imaginando que los dos tetraedros en cuyo centro se encuentran estos átomos están unidos por una arista, pudiendo representarse las moléculas de los dos isómeros posibles por las fórmulas desarrolladas en el espacio de la fig. 22-3.

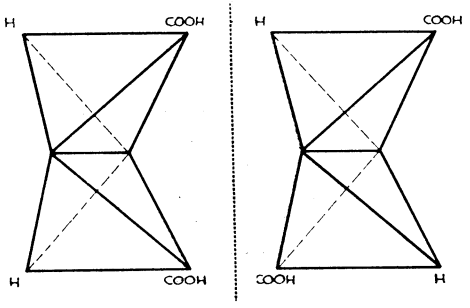


FIGURA 22-3.

o bien de manera simplificada por las de la fig. 22-4.

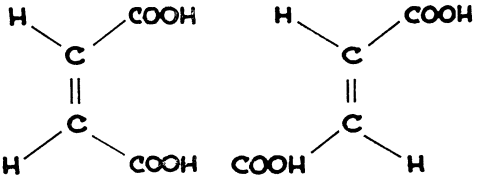


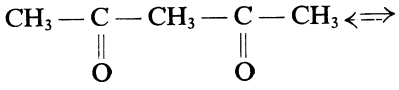
FIGURA 22-4.

La forma cis es la que presenta los dos radicales carboxilo a un mismo lado de la molécula y se atribuye al ácido maleico debido a que éste puede perder fácilmente una molécula de agua entre los dos grupos carboxilos,

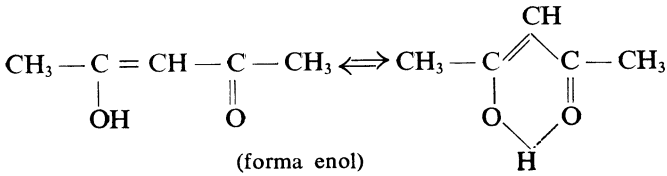
formándose anhídrido maleico. La forma trans es la que contiene los grupos carboxilos diametralmente opuestos, y se atribuye al ácido fumárico porque no se deshidrata.

TAUTOMERIA.—Un caso particular de isomería es la tautomería. Se llaman compuestos tautómeros aquellos que son recíprocamente transformables uno en otro y cuya transformación tiene lugar generalmente de forma espontánea, de manera que ambas formas coexisten simultáneamente.

Así, por ejemplo, la acetilcetona, se comporta tanto como cetona como compuesto con doble función olefina-alcohol, de acuerdo con las dos estructuras:



(forma ceto)



(forma enol)

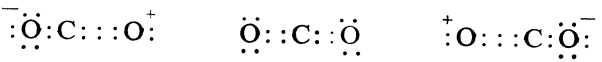
De estas formas la primera se llama forma *ceto* por la presencia de la función cetona y la segunda se llama forma *enol,* en cuya palabra la sílaba *en* hace referencia al doble enlace de las olefinas y *ol* se refiere a la existencia del grupo OH, propio de los alcoholes. La tercera forma es una forma cíclica *enol* donde la línea de puntos es un enlace por puente de hidrógeno.

Algunas veces las formas tautómeras pueden aislarse en estado puro, pero generalmente son inestables y tienden a transformarse una en otra y formar una mezcla en equilibrio.

Para que se produzca enolización es necesario que haya un grupo C — H próximo a un C = O. En este caso el hidrógeno en forma de ion hidrógeno puede emigrar a otra posición.

MESOMERIA.—En muchas ocasiones al tratar de establecer la estructura electrónica de un compuesto son posibles distintas estructuras que se originan permaneciendo los átomos en sus posiciones, mientras que los electrones de valencia se desplazan de una parte a otra de la molécula. Las distintas formas o estructuras posibles e igualmente aceptables se dijo (capítulo 9) que eran formas resonantes, y la forma real de la molécula se dice que es un híbrido por resonancia de las formas posibles.

Un caso sencillo, distinto de los ya citados, es el del CO_2 que puede escribirse de las siguientes formas:



en las que, como se ve, hay un desplazamiento de electrones de un extremo a otro de la molécula.

Las dos formas (o más) electrónicas que pueden escribirse para una misma molécula se llaman electrómeras y el fenómeno recibe el nombre de mesomería.

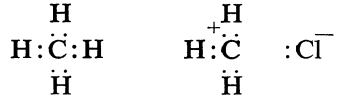
CAPITULO **23**

Mecanismos de las reacciones en Química Orgánica

MECANISMOS DE REACCION.—Las reacciones que tienen lugar en Química Orgánica son esencialmente distintas de las que se estudian en Inorgánica. En ésta, las reacciones tienen lugar generalmente entre substancias ionizadas, y generalmente consisten en la unión de iones procedentes de distintas substancias para dar lugar a cuerpos nuevos insolubles o poco ionizados.

Pero en Química Orgánica generalmente se manejan substancias no iónicas y no son aplicables las ideas de la Química Inorgánica. Durante mucho tiempo se ha ignorado el mecanismo que determinaba una reacción entre substancias orgánicas, hasta que el conocimiento a fondo de las estructuras electrónicas de los átomos y de las moléculas, ha ido dando luz a los químicos sobre el mismo.

Algunas reacciones orgánicas son iónicas, como, por ejemplo, la del clorometano con el nitrato de plata. Efectivamente: así como en el metano los cuatro enlaces del carbono son idénticos y la molécula es completamente apolar, en el caso del clorometano, el átomo de cloro, mucho más electronegativo que el carbono, ejerce sobre el par de electrones que les enlaza mayor atracción que el carbono, lo que significa que la molécula de clorometano se hace polar, quedando el cloro cargado negativamente y el grupo CH_3 positivamente:



Esto determina que el clorometano en muchos casos se comporte como si realmente se escindiese en iones CH_3^+ y Cl^-, lo mismo que sucede con el ClNa, es decir, es una molécula polar y potencialmente iónica. La diferencia estriba únicamente en que la disolución de ClNa contiene iones Cl^- y Na^+, mientras el cloruro de metilo contiene moléculas que solamente se escinden cuando entran en reacción:

$$CH_3 \cdot Cl + AgNO_3 \longrightarrow ClAg + CH_3 \cdot NO_3$$

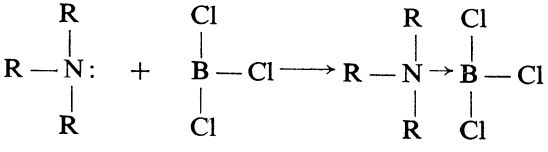
Otras reacciones orgánicas son procesos en que intervienen *radicales libres*. Así, por ejemplo, en las síntesis de Wurtz, para obtención de hidrocarburos saturados, el clorometano parece que reacciona con el sodio metálico, produciendo cloruro sódico y un radical metilo libre:

$$Cl:CH_3 + Na \longrightarrow ClNa + \cdot CH_3$$

y este radical, extraordinariamente reactivo y de vida efímera, reacciona con otro igual a él dando un hidrocarburo saturado:

$$H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow H_3C:CH_3 \text{ (etano)}$$

Otro mecanismo distinto es el llamado *molecular*, que tiene lugar cuando dos moléculas se unen entre sí para formar otra mayor. Así, por ejemplo, cuando se une una amina terciaria a una molécula de tricloruro de boro: entonces el enlace se verifica mediante un par de electrones que proporciona el nitrógeno, siendo, pues, un enlace covalente dativo:



EFECTO INDUCTIVO.—De igual modo que hemos visto que el átomo de cloro atrae sobre sí a la pareja de electrones que le unen al átomo de carbono en el cloruro de metilo, produciendo un desplazamiento electrónico que hace que el átomo de Cl sea potencialmente iónico, pueden presentarse desplazamientos del mismo tipo a lo largo de toda una cadena de átomos, produciéndose un dipolo en que un átomo posee una pequeña carga positiva y el que provoca el desplazamiento adquiere carga negativa. Este efecto inductivo se representa mediante flechas que indican el sentido del desplazamiento de los electrones:

$$CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow Cl$$

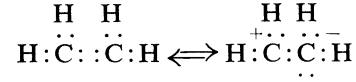
En estos casos cada átomo conserva sus electrones, aunque éstos se encuentren ligeramente desplazados en el sentido del elemento más electronegativo. En el caso de enlaces entre átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno o cloro, el desplazamiento se realiza en el sentido siguiente:

$$\begin{array}{lll} C \rightarrow O; & C \rightarrow N; & C \rightarrow Cl \\ H \rightarrow O; & H \rightarrow N; & H \rightarrow C \end{array}$$

EFECTO ELECTROMERO.—Este efecto se presenta en el caso de moléculas con enlaces múltiples y consiste en un desplazamiento efectivo de algún par de electrones que lleva consigo el cambio de la distribución de los enlaces. Así como en el efecto inductivo cada átomo conserva su octete, aquí realmente un átomo logra apoderarse completamente de un par que antes estaba compartido entre dos átomos.

Este caso se ha estudiado como casos de estructuras de resonancia, y las estructuras distintas originadas se denominaron electrómeras.

Otro caso sencillo es el del etano, que puede representarse por las dos formas electrómeras:

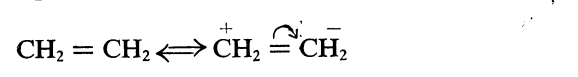


de las cuales la segunda se suele representar también de una de las siguientes formas:

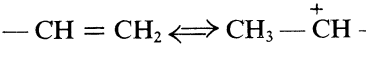
REACTIVOS ELECTROFILOS Y NUCLEOFILOS.—En la unión de una amina terciaria con el tricloruro de boro, la primera aporta los dos electrones del enlace dativo que las une, mientras que la segunda acepta este par de electrones. La molécula que tiene tendencia a ceder electrones se dice que es *nucleofílica* y la que tiene tendencia a aceptar electrones recibe el nombre de *electrofílica.*

Los iones positivos como el H^+ son electrófilos, mientras que los negativos como el Cl^-, son nucleófilos.

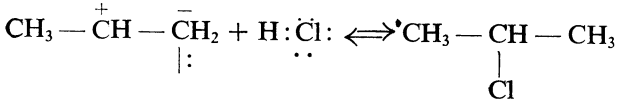
Así la formación del cloroetano a partir del eteno y el cloruro de hidrógeno se explica del siguiente modo: Cuando la molécula de ClH, que es polar, se acerca a la de eteno, se produce en ésta un efecto electromérico, y sobre esta forma polarizada se adiciona el ion cloro y el ion hidrógeno como se indica en el esquema siguiente:



También la obtención del 2-cloropropeno a partir del propeno se explica de un modo análogo. La molécula polar de cloruro de hidrógeno provoca el desplazamiento de un par de electrones, dando lugar a una forma electrómera polar del propeno:



sobre la que naturalmente se adiciona el cloruro de hidrógeno de forma que su extremo negativo se une al átomo de carbono positivo, es decir, el que menos hidrógeno tiene y su extremo positivo sobre el carbono negativo, es decir, sobre el más hidrogenado.



Esta regla, que veremos confirmada al estudiar los hidrocarburos eténicos, se denomina regla de Markownikoff.

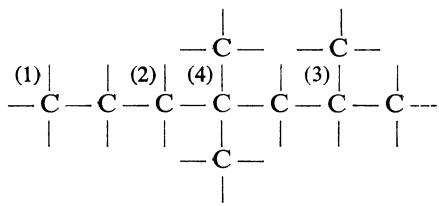
CAPITULO **24**

Hidrocarburos de cadena abierta. Petróleos

CLASIFICACION DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO.—Actualmente los compuestos de carbono se clasifican, según su estructura, en dos series: La *serie acíclica,* que comprende todos los compuestos en los cuales los átomos de carbono se unen formando cadenas abiertas, ramificadas o no, y la *serie cíclica* que comprende todos aquellos en que los átomos de carbono se unen formando cadenas cerradas o ciclos. Dentro de la serie cíclica tiene una importancia extraordinaria el ciclo o núcleo bencénico, el cual constituye parte esencial de numerosos compuestos que constituyen la *serie aromática.*

Cuando en los anillos todos los eslabones son iguales (como en el benceno) se llaman anillos *homocíclicos* y cuando son diferentes se llaman anillos *heterocíclicos.* En algunos casos se asocian ambos tipos de anillos y reciben el nombre de anillos *mixtos.*

En una cadena de átomos de carbono, se llama *carbono primario* aquel que está unido solamente a otro carbono, mientras que si está unido a otros dos, a tres o a cuatro, reciben respectivamente los nombres de carbonos *secundarios, terciarios* y *cuaternarios.* En la cadena carbonada siguiente se ha señalado con un 1, un 2, un 3 y un 4 un átomo de carbono primario, secundario, terciario y cuaternario respectivamente:



PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO. GRUPOS FUNCIONALES Y SERIES HOMOLOGAS.—Las propiedades de un compuesto químico dependen en general de la naturaleza de los elementos que lo forman y de la estructura de su molécula.

En Química Inorgánica son de gran interés las propiedades atómicas. Pero también sabemos que hay compuestos cuyas propiedades no dependen de los elementos que contienen, sino de tenerlos formando un determinado grupo o radical, como ocurre con los hidróxidos cuyas propiedades dependen de la existencia del radical oxidrilo.

En la Química del carbono, las propiedades de los elementos que integran la molécula son relativamente poco importantes, pero las propiedades estructurales son de enorme importancia.

Para poner de manifiesto la distinta estructura de las moléculas se prescinde de las fórmulas empíricas, que sólo indican la clase y número de átomos que forman la molécula, y se recurre a las fórmulas semidesarrolladas o a las fórmulas desarrolladas, bien sea en el plano o en el espacio.

Se dice que pertenecen a la misma *función química* los compuestos que tienen un mismo comportamiento frente a una serie de reactivos, y el grupo atómico que se repite en todos ellos, al que se deben las propiedades comunes, recibe el nombre de *grupo funcional*. Así veremos que a las funciones alcohol primario, aldehído y ácido, corresponden respectivamente los grupos funcionales: $-CH_2OH$, $-CHO$, $-COOH$.

Si partiendo, por ejemplo, del cuerpo más sencillo de la química orgánica llamado metano, de fórmula CH_4, y reemplazamos un átomo de hidrógeno del mismo por los grupos siguientes:

$$-Cl \quad -OH \quad -NH_2 \quad -CH_3$$

se obtienen las fórmulas:

$$CH_3Cl \quad CH_3OH \quad CH_3NH_2 \quad CH_3-CH_3$$

La última fórmula corresponde al cuerpo llamado etano, y si en su fórmula substituimos de nuevo un átomo de hidrógeno por los mismos grupos se obtienen las fórmulas siguientes:

$$CH_3-CH_2Cl \quad CH_3-CH_2OH \quad CH_3-CH_2NH_2 \quad CH_3-CH_2-CH_3$$

A partir de la última fórmula que corresponde al propano podríamos hacer lo mismo y así sucesivamente.

Los cuerpos siguientes:

$$H-CH_3 \quad CH_3-CH_3 \quad CH_3-CH_2-CH_3 \quad CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

o los:

$$CH_3\cdot Cl \quad CH_3-CH\cdot Cl \quad CH_3-CH_2-CH_2\cdot Cl \quad CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl$$

y también los cuerpos:

CH_3OH $CH_3—CH_2OH$ $CH_3—CH_2—CH_2OH$
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$

o también:

$CH_3—NH_2$ $CH_3—CH_2 \cdot NH_2$ $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2 \cdot NH_2$

que tienen un radical común, y pertenecen por tanto a la misma función química, pero cuyas moléculas se diferencian por el número de grupos CH_2 intercalados en su cadena, se dice que forman una *serie homóloga.*

HIDROCARBUROS. CLASIFICACION Y NOMENCLATURA.—Se llaman hidrocarburos aquellos compuestos que contienen solamente carbono e hidrógeno.

Se dividen en dos grandes grupos: los *hidrocarburos de cadena abierta* y los *hidrocarburos de cadena cerrada* o hidrocarburos cíclicos.

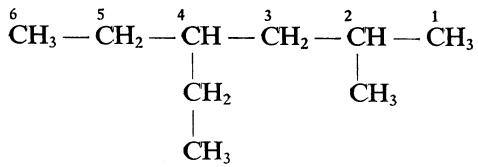
Los hidrocarburos de cadena abierta o acíclicos se dividen a su vez en hidrocarburos *saturados,* cuando contienen el máximo de hidrógeno posible, es decir, cuando entre los átomos de carbono sólo existen enlaces sencillos; hidrocarburos *eténicos,* cuando en la cadena carbonada existe un doble enlace, e hidrocarburos *etínicos,* cuando en la cadena carbonada existe un enlace triple.

La fórmula general de los hidrocarburos saturados es C_nH_{2n+2}.

Los diferentes términos de la serie homóloga se nombran añadiendo la terminación *ano* al nombre del numeral griego que indica el número de átomos de carbono que contiene, excepto los cuatro primeros términos de ella que reciben los nombres de metano, etano, propano y butano. Luego los términos con cinco, seis, siete, etc., átomos de carbono, reciben los nombres de pentano, exano, eptano, etc.

El radical que deriva de un hidrocarburo cuando se le sustrae un átomo de hidrógeno en un carbono terminal se nombra como el hidrocarburo de que procede, sustituyendo la terminación *ano* por *il.* Así los radicales $—CH_3$, $CH_3—CH_2—$, $CH_3—CH_2—CH_2—$, etc., reciben los nombres de metil, etil, propil, etc.

Para nombrar un hidrocarburo de cadena ramificada, se comienza por numerar la cadena carbonada más larga o principal, empezando por el extremo más próximo a la substitución más sencilla. Luego se enuncian los nombres de las cadenas laterales, indicando el número del átomo de carbono de la cadena principal al que está unido, seguido del nombre de la cadena principal. Así, por ejemplo:



metil-1-etil-4-hexano

Los *hidrocarburos* eténicos u olefinas tienen el grupo funcional $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ que les caracteriza y responden a la fórmula general C_nH_{2n}.

El primer término de la serie homóloga es el $CH_2 = CH_2$ llamado eteno o etileno y los restantes se derivan de éste sustituyendo sucesivamente un átomo de hidrógeno por un grupo CH_3, lo mismo que en los hidrocarburos saturados.

Se nombran cambiando la terminación *ano* del hidrocarburo saturado de igual número de átomos de carbono por la terminación *eno*. Así, los hidrocarburos eténicos de dos, tres, cuatro, etc., átomos de carbono reciben los nombres de eteno, propeno, buteno, etc.

Para determinar la posición del doble enlace, se numera la cadena de carbono empezando por el extremo más próximo al doble enlace y se indica el número del carbono de donde parte el doble enlace. Así, el exeno-2 es:

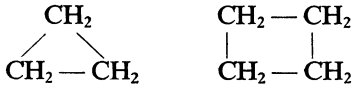
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_3$$

Finalmente los *hidrocarburos etínicos o acetilénicos* tienen en su cadena el grupo funcional $-C \equiv C-$ al que deben sus propiedades características, y obedecen a la fórmula general C_nH_{2n-2}.

Se nombran cambiando la terminación *ano* del hidrocarburo saturado de igual número de átomos de carbono por la terminación *ino*. Así, los tres primeros términos de la serie homóloga reciben los nombres de etino, propino y butino son:

$$CH \equiv CH \qquad CH_3 - C \equiv CH \qquad CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$$

Respecto a los hidrocarburos cíclicos o de cadena cerrada, hay unos que forman la serie alicíclica, los cuales constituyen el tránsito de la serie acíclica a la serie cíclica: Están formados por grupos $-CH_2-$ unidos en cadena cerrada y reciben el nombre de *ciclanos*. Se nombran anteponiendo al nombre del hidrocarburo saturado de igual número de átomos de carbono el prefijo ciclo. Así, el ciclopropano y ciclobutano, tienen por fórmulas:



Hay otros que contienen en su molécula anillos muy estables o núcleos que constituyen la serie aromática, así llamada primitivamente porque entre sus componentes hay muchos que tienen olor penetrante. A esta serie pertenece el benceno y sus derivados.

Los hidrocarburos se consideran en Química orgánica como el armazón o esqueleto sobre el que se formarán los distintos compuestos, substituyendo uno o varios átomos de carbono por los grupos funcionales correspondientes. La nomenclatura de éstos se basa también en la de los hidrocarburos cambiando la terminación del hidrocarburo por la correspondiente a la función de que se trate, indicando también la posición de ésta. En cada caso trataremos más adelante de esta cuestión.

OBTENCION Y PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS SATURADOS.—Los hidrocarburos saturados pueden obtenerse por varios procedimientos, de los cuales citaremos dos:

1. Tratando los ioduros de los radicales alquílicos por sodio metálico en tubo cerrado a la temperatura del rojo (síntesis de Wurtz):

$$2\,CH_3Cl + 2\,Na \longrightarrow 2\,ClNa + CH_3 - CH_3$$

2. Por reducción de los alcoholes por el ácido iodhídrico en tubo cerrado a temperatura elevada:

$$CH_3 - OH + 2\,HI \longrightarrow I_2 + H_2O + CH_4$$

Los cuatro primeros términos de la serie son gaseosos, del quinto al dieciséis son líquidos y los restantes sólidos. Son poco solubles en agua, y se disuelven en los disolventes orgánicos. Son a su vez buenos disolventes de grasas, resinas y productos orgánicos. Los que son líquidos tienen olor a petróleo, pero los sólidos huelen muy poco. Son menos densos que el agua y su densidad aumenta a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la molécula, y lo mismo sucede con los puntos de fusión y de ebullición.

Desde el punto de vista químico son poco activos, por lo que se les llama también parafinas (poca afinidad). No obstante reaccionan con los halógenos dando productos halogenados por substitución:

$$CH_3 - CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 \cdot Cl + HCl$$

Los hidrocarburos saturados son combustibles, formándose en la combustión anhídrido carbónico y agua.

EL METANO.—El metano, de fórmula CH_4, es el término más sencillo de la serie de hidrocarburos saturados. Se encuentra entre los gases que se desprenden en los terrenos petrolíferos y forma parte del gas natural; también se encuentra ocluido entre los estratos de hulla (grisú de las minas) y se forma en la fermentación turbosa en el fondo de los pantanos (gas de los pantanos).

Además de los procedimientos generales, puede obtenerse por síntesis directa, haciendo saltar el arco eléctrico entre electrodos de carbón en atmósfera de hidrógeno:

$$C + 2\,H_2 \longrightarrow CH_4$$

En el laboratorio se obtiene también por acción del agua sobre el carburo de aluminio:

$$C_3Al_4 + 12\,H_2O \longrightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$$

Este gas forma mezclas explosivas con el aire a las cuales se deben las explosiones del grisú en las minas de carbón.

OBTENCION Y PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS ETENICOS.—Se pueden obtener por diversos procedimientos, de los cuales citaremos dos:

1. Tratando los derivados halogenados de los hidrocarburos saturados por los hidróxidos alcalinos en solución alcohólica:

$$CH_3 - CHBr - CH_3 + KOH \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2 + BrK + H_2O$$

2. Por deshidratación de los alcoholes mediante agentes deshidratantes o por el calor:

$$CH_3 - CH_2 - CH_3OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3 - CH = CH_2$$

Los tres primeros términos de la serie son gaseosos, los siguientes hasta el término dieciocho son líquidos y los demás sólidos. La densidad, los puntos de fusión y de ebullición crecen con el peso molecular como ocurría con los hidrocarburos saturados. Los primeros términos son algo solubles en agua y los restantes sólo se disuelven en líquidos orgánicos. Son algo más tóxicos que los saturados, pues en general los compuestos no saturados son más venenosos que los saturados.

Desde el punto de vista químico se caracterizan porque dan compuestos de adición, debido a la facilidad con que se rompe el doble enlace. Se admite que el mecanismo de estas reacciones de adición es el siguiente: Un par de electrones de los que forman el doble enlace se desplaza hacia el carbono más hidrogenado (efecto electrómero) debido a la atracción de los núcleos de hidrógeno precisamente, quedando uno de los carbonos del doble

enlace cargado negativamente (el más hidrogenado) y otro positivamente. La molécula con doble enlace en estas condiciones hace que los iones de la molécula que se va a adicionar se separen y de éstos el positivo se une al carbono cargado negativamente y el negativo al carbono cargado positivamente. Así, la adición de hidrácido al propeno se puede expresar:

$$CH_3 - CH = \overset{\curvearrowright}{CH_2} \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 - \overset{-}{C}H - CH_2 \quad (:)$$

$$BrH \longrightarrow \quad Br^- + H^+$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + BrH \longrightarrow CH_3 - \underset{Br}{CH} - CH_3$$

Como consecuencia, los hidrocarburos eténicos:

1. Fijan hidrógeno en presencia de catalizadores y forman hidrocarburos saturados:

$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3$$

2. Fijan halógenos o hidrácidos, dando derivados di o monohalogenados, respectivamente, de los hidrocarburos saturados. En el segundo caso el halógeno se fija sobre el carbono menos hidrogenado:

$$CH_3 - CH = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3 - CHBr - CH_2Br$$
$$CH_3 - CH = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - CHBr - CH_3$$

3. También fijan una molécula de ácido sulfúrico o de ácido hipocloroso, uniéndose siempre el ion negativo al carbono menos hidrogenado (regla de Markownikoff):

$$CH_3 - CH = CH_2 + O_2S\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \longrightarrow CH_3 - \underset{OSO_2OH}{CH} - CH_3$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + ClOH \longrightarrow CH_3 - \underset{OH}{CH} - CH_2Cl$$

Los oxidantes actúan sobre los hidrocarburos eténicos de distinta forma según su fuerza oxidante y la manera de realizar la reacción. Con permanganato potásico al 1 % en disolución de carbonato sódico, producen substancias que contienen dos funciones alcohólicas (—OH) llamadas glicoles:

$$CH_2 = CH_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

Finalmente, como los hidrocarburos saturados, son combustibles, dando como productos de la combustión anhídrido carbónico y agua.

ETENO.—El eteno, de fórmula $CH_2 = CH_2$, es el primer término de la serie y el más representativo de ella. Es un gas incoloro, de ligero olor etéreo y algo soluble en agua.

Se obtiene por deshidratación del alcohol etílico ($CH_3 - CH_2OH$), cuando se calienta con exceso de ácido sulfúrico, cuya reacción puede considerarse inversa a la adición de ácido sulfúrico sobre el eteno,

$$CH_3{-}CH_2OH + SO_4H_2 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OSO_2OH}{|}}{CH_2} + H_2O$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{OSO_2OH}{|}}{CH_2} \longrightarrow SO_4H_2 + CH_2{=}CH_2$$

Se emplea como anestésico y para fabricación de plásticos y otros compuestos orgánicos.

OBTENCION Y PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS ETINICOS O ACETILENICOS.—Los hidrocarburos etínicos se pueden obtener tratando los derivados dihalogenados de los hidrocarburos saturados, cuyos dos átomos de halógeno se encuentren sobre un mismo átomo de carbono o sobre carbonos contiguos, por potasa alcohólica:

$$CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} + 2\,KOH \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH + 2\,ClK + 2\,H_2O$$

Los tres primeros términos de la serie son gaseosos, los siguientes, hasta el término trece, líquidos y los restantes sólidos. Tienen olor aliáceo y arden con llama brillante debido a su elevada proporción de carbono.

Desde el punto de vista químico, presentan el carácter no saturado que hemos visto en los hidrocarburos eténicos, aún más acentuado, dando también reacciones de adición. El mecanismo de estas reacciones es semejante al que se ha explicado para el enlace doble, pero en este caso se pueden adicionar dos átomos o radicales monovalentes en cada eslabón del triple enlace. En consecuencia, los hidrocarburos etínicos:

1. Fijan cuatro átomos de hidrógeno, cuatro átomos de halógeno o dos moléculas de hidrácido, dando hidrocarburos saturados, derivados tetrahalogenados o derivados dihalogenados de los hidrocarburos saturados, respectivamente:

$$CH_3 - C \equiv CH + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3$$
$$CH_3 - C \equiv CH + 2\,Br_2 \longrightarrow CH_3 - CBr_2 - CHBr_2$$
$$CH_3 - C \equiv CH + 2\,HBr \longrightarrow CH_3 - CBr_2 - CH_3$$

2. Fijan una molécula de agua, bajo la acción de sales mercúricas, obteniéndose una cetona. Primeramente se obtiene un compuesto denominado *enol* que, por transposición molecular, produce la cetona isómera (tautomería):

$$CH_3 - C \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH_2$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH_2 \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}} - CH_3$$

3. Los alcoholes también se adicionan al triple enlace dando éteres vinílicos cuya importancia reside en que pueden luego polimerizarse dando los llamados plásticos polivinílicos (véase macromoléculas):

$$CH \equiv CH + ROH \longrightarrow \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} = CH_2$$

$$n\ \ \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} = CH_2 \longrightarrow -\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \ldots$$

Los oxidantes rompen la molécula por el triple enlace, dando lugar a dos moléculas de ácido orgánico:

$$CH_3 - C \equiv C - CH_3 + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,CH_3 - COOH$$

ACETILENO.—El acetileno o etino, de fórmula $HC \equiv CH$, es el primer término de la serie. Se obtiene en el laboratorio por la acción del agua:

$$C_2Ca + 2\,H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

Es un gas incoloro, de olor etéreo, soluble en agua y mucho más en acetona. En el comercio se transporta disuelto a presión en este líquido.

Arde con llama muy luminosa debido a la gran proporción de carbono que contiene y forma con el aire mezclas explosivas.

Los hidrógenos del acetileno se substituyen fácilmente por los metales, obteniéndose los llamados *acetiluros,* algunos de los cuales son explosivos. Así, haciendo pasar acetileno por una disolución de sodio en amoníaco líquido se obtiene acetiluro de sodio y haciendo pasar acetileno por una disolución de nitrato de plata amoniacal se forma acetiluro de plata:

$$H-C\equiv C-H + 2\,AgOH \longrightarrow Ag-C\equiv C-Ag + 2\,H_2O$$

La adición de agua al acetileno conduce al etanal, que puede luego transformarse en alcohol etílico o en ácido acético:

$$CH\equiv CH + H_2O \longrightarrow \underset{\text{(alcohol vinílico)}}{[CH_2=CHOH]} \longrightarrow \underset{\text{etanal}}{CH_3-CHO}$$

Se emplea para el alumbrado y para el soplete oxiacetilénico por la elevada temperatura que produce su combustión completa y la industria lo emplea para la obtención del alcohol etílico y como base para la obtención del isopreno y caucho artificial.

EL PETROLEO. SU ORIGEN.—El petróleo es un líquido de gran importancia industrial y económica. Se encuentra abundante en diversos lugares de la tierra, principalmente en Estados Unidos, Canadá, Méjico, Venezuela, Rumanía, Rusia, Oriente Medio, etc.

Las zonas petrolíferas se encuentran muchas veces paralelamente a las grandes cordilleras, lo que parece indicar cierta dependencia entre la formación de unas y otro. Probablemente, las grandes presiones que determinaron la formación de las montañas dieron lugar a la formación del petróleo, que luego se deslizó a los valles contiguos donde se presenta cubierto por terrenos más jóvenes.

Parece que el petróleo se ha formado en la descomposición lenta de substancias orgánicas, bajo la acción de grandes presiones y elevadas temperaturas, fuera del contacto del aire, como parece abonar el hecho de que muchos petróleos contienen substancias nitrogenadas. Muy probablemente, esas substancias orgánicas fueron restos de peces y otros pequeños animales (plancton) que vivieron en mares antiguos que se desecaron y desaparecieron. Dichos restos orgánicos quedaron en terrenos arenosos y cubiertos después por capas de terreno impermeable se transformaron, en el curso de siglos, en mezclas complejas de hidrocarburos que constituyen el petróleo.

Es menos probable que en la formación del petróleo hayan intervenido substancias vegetales y, desde luego, ha sido desechada una primitiva teoría que atribuía al petróleo origen mineral.

El petróleo se encuentra en terrenos permeables, aprisionado entre capas

pizarrosas, acompañado muchas veces de gases combustibles y de agua salada. A veces sale al exterior por presión hidrostática (como el agua en los pozos artesianos); muchas veces sale debido a la presión de los gases que se encuentran encerrados juntamente con el mismo, pero, generalmente, se extrae mediante bombas de aspiración adecuadas a través de perforaciones practicadas desde la superficie.

COMPOSICION DEL PETROLEO.—El petróleo tiene distinta composición según su procedencia, pero esta distinta composición se refiere a la clase de hidrocarburos que lo forman, ya que la composición elemental varía poco de unos a otros, siendo aproximadamente del 83 a 86 % de carbono, 11 a 13 % de hidrógeno, 1 % de azufre, 1 % de nitrógeno y una proporción menor de oxígeno. Ahora bien, mientras que los petróleos americanos contienen principalmente hidrocarburos saturados, los del Cáucaso contienen cerca del 80 % de ciclanos, especialmente el cicloexano y ciclopentano, y los de Galitzia y Rumanía tienen una composición intermedia.

El petróleo es un líquido de color pardo o negro, de olor aliáceo particular y densidad inferior a la del agua que se disuelve fácilmente en éter, benceno, cloroformo, etc., pero insoluble en agua. El petróleo se conoce desde hace mucho tiempo, pero solamente desde mitad del siglo pasado se le ha reconocido valor práctico y se ha empezado a explotar industrialmente. Desde entonces, el consumo de petróleo y sus derivados en el mundo ha ido creciendo vertiginosamente, hasta el punto de que se ha predicho algunas veces el agotamiento de los yacimientos conocidos para fechas más o menos remotas. Sin embargo, la investigación cada vez más intensa y el descubrimiento de más y más pozos de petróleo permite suponer que el agotamiento de estos recursos naturales está aún lejano. Para entonces, posiblemente, la energía atómica estará en condiciones de substituir ventajosamente esta fuente de energía.

ELABORACION DEL PETROLEO.—En un principio se usaba el petróleo tal como se encuentra en la naturaleza como combustible, pero a partir de la mitad del pasado siglo, para su mejor aprovechamiento se empezaron a separar sus componentes en fracciones. En esto consiste esencialmente la elaboración del petróleo.

Cuando se somete el petróleo bruto a la operación de destilación fraccionada, se obtienen separadamente distintos productos. Las fracciones primeramente obtenidas son tres:

1. Bencinas, de punto de ebullición entre 40 y 150 grados.
2. Petróleo para el alumbrado, que destila entre 150 y 300 grados.
3. Residuos de petróleo, que destilan por encima de 300 grados.

La fracción más importante y de mayores aplicaciones es la primera, la cual se somete a una nueva destilación fraccionada para obtener los siguientes productos:

a) Eteres de petróleo, que destilan hasta 70 grados.
b) Gasolinas, que destilan entre 70 y 80 grados.
c) Bencinas, que destilan entre 80 y 100 grados.
d) Ligroína o nafta, entre 100 y 120 grados; y
e) Petroleínas, que destilan desde 120 a 150 grados.

Todos estos líquidos son magníficos carburantes que se emplean para diferentes tipos de motores de explosión.

De la fracción que destila entre 150 y 300 grados, la parte que destila entre 200 y 300 grados es el llamado keroseno, carburante empleado en la propulsión de cohetes.

De la tercera fracción que hemos llamado residuos de petróleo, se separan por destilación en corriente de vapor de agua sobrecalentado otros productos de mucho interés, sobre todo los aceites lubrificantes, la vaselina y la parafina. Los aceites lubrificantes rusos son muy apreciados.

Finalmente, el residuo que queda después de la destilación es el asfalto artificial o pez de petróleo, que se emplea para el pavimentado de calles y otros usos.

La gran demanda de carburantes de bajo punto de ebullición ha hecho que la elaboración del petróleo se haya conducido modernamente hacia la obtención de mayor porcentaje de fracciones ligeras por medio de la operación denominada *craking*. Esta operación consiste en una destilación a temperaturas entre los 500 y 600 grados y presiones elevadas, durante la cual las moléculas con muchos átomos de carbono se rompen y producen otras de menor número de átomos de carbono y más bajo punto de ebullición. De este modo disminuye el rendimiento del petróleo bruto en aceites lubrificantes, pero se aumenta en gasolinas. No todos los petróleos son igualmente aptos para el craking: los petróleos americanos se descomponen mejor que los rusos y los de Galitzia debido a que las cadenas abiertas se escinden mejor que las cadenas cerradas.

Aún se obtiene mejor rendimiento en hidrocarburos ligeros cuando durante el craking se inyecta en la caldera donde se trabaja hidrógeno a presión, *craking hidrogenante,* llegándose a obtener un rendimiento en gasolinas superior al 100 %.

Después de la destilación del petróleo es necesario llevar a cabo una *refinación de las fracciones ligeras* que se emplean como carburantes. Estas fracciones deben quedar exentas de hidrocarburos no saturados (que pueden polimerizarse dando resinas sólidas), aminas, ácidos y compuestos de azufre, los cuales pueden formar al quemarse anhídrido sulfuroso, que corroería las partes metálicas del motor. Para ello, se trata primeramente con ácido sulfúrico concentrado (o mezcla sulfocrómica) que disuelve los hidrocarburos etilénicos y las aminas, dando, respectivamente, sulfatos de alquilo y sales de amonio; luego sigue un tratamiento con lejía de sosa al 1 ó 2 % que elimina los ácidos y compuestos de azufre y, finalmente, se lava con agua.

OBTENCION ARTIFICIAL DE GASOLINAS.—Ante la creciente demanda de gasolinas ligeras y el temor de que los yacimientos de petróleo puedan agotarse en un plazo de tiempo más o menos corto, se intentó, con éxito, la obtención artificial de gasolinas mediante la hidrogenación del carbón, cuyas reservas mundiales parecen mucho mayores. Los procedimientos empleados son tres, usados hasta ahora en pequeña escala debido a que el bajo precio del petróleo natural deja a éstos pocas perspectivas de aplicación práctica. Unicamente en Alemania, durante la última guerra mundial, se fabricó en gran cantidad al serle difícil el aprovisionamiento normal.

El primer procedimiento, debido a Bergius, consiste en obtener una suspensión de hulla pulverizada en aceite pesado, la cual se calienta a 450° con hidrógeno a 200 atmósferas de presión removiendo la mezcla continuamente. Se obtiene así una mezcla de hidrocarburos semejante al petróleo que se destila luego, obteniendo gasolina, gasoil y aceite pesado. Este sirve de nuevo para una nueva operación.

Los otros dos métodos parten del gas de agua (mezcla de CO y H_2). En uno de ellos, este gas, adicionado de la cantidad adecuada de hidrógeno, se calienta a unos 200° y presión de 6 atmósferas empleando catalizadores que contienen cobalto.

El tercer procedimiento parte también, como se ha dicho, del gas de agua, pero no emplea presión elevada y sí temperatura más alta, utilizando también catalizadores a base de cobalto.

CAPITULO **25**

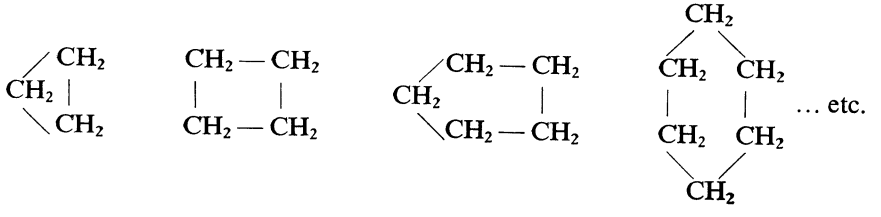
Hidrocarburos de cadena cerrada. Destilación seca de la hulla

HIDROCARBUROS CICLICOS.—Los hidrocarburos estudiados hasta ahora contenían todos cadenas carbonadas abiertas, pertenecientes a la serie acíclica o alifática. En el presente capítulo vamos a estudiar otros hidrocarburos cuyas cadenas carbonadas son cerradas y pertenecen a la serie cíclica.

Entre los hidrocarburos cíclicos hay unos que constituyen el tránsito de la serie acíclica a la cíclica. Están formados por grupos —CH_2— unidos en cadena cerrada y reciben el nombre de *ciclanos*. Pertenecen a la *serie alicíclica*.

Otros contienen en su molécula anillos de gran estabilidad (núcleos) que imprimen carácter a todos los compuestos que los contienen y que intervienen como tales en las reacciones químicas. Estos pertenecen a la *serie aromática*, así llamada porque entre los compuestos de la misma hay muchos que tienen olor penetrante.

LOS CICLANOS.—Los ciclanos, también llamados naftenos o cicloparafinas, tienen la fórmula general C_nH_{2n} y están formados, como se ha dicho, por grupos —CH_2— unidos en cadena cerrada. Se conocen los términos comprendidos entre los tres y los treinta átomos de carbono, que responden a las siguientes fórmulas:



Se nombran anteponiendo al nombre del hidrocarburo saturado de igual número de átomos de carbono el prefijo ciclo. Así, las fórmulas

anteriores corresponden al ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, etc.

Desde el punto de vista químico son muy semejantes a los hidrocarburos saturados, pues aunque son isómeros de los hidrocarburos etilénicos (tienen igual fórmula empírica) no tienen dobles enlaces, por lo que no dan reacciones de adición y no fijan fácilmente halógenos ni hidrácidos ni se oxidan con la disolución alcalina de permanganato potásico.

La estabilidad de los anillos de los ciclanos depende del número de átomos de carbono, lo cual se explica teniendo en cuenta que, como sabemos, los átomos de carbono ocupan el centro de un tetraedro regular y que sus valencias están dirigidas en la dirección de sus vértices. La cadena de cinco átomos de carbono vendría representada por la figura siguiente:

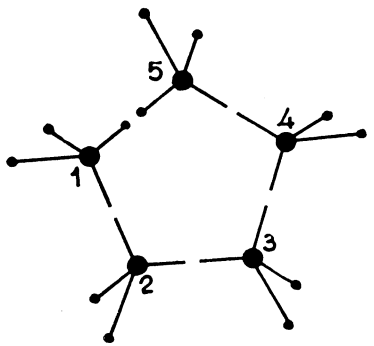


FIGURA 25-1.

en la cual se ve claramente que para unirse las valencias de los carbonos extremos en la cadena apenas se han de forzar. Por tanto, será más estable la cadena de cinco átomos que la de cuatro, y ésta más que la de tres.

Los ciclanos más estables son el ciclopentano y el cicloexano, que son también los más abundantes en la naturaleza.

Se obtienen tratando los derivados dihalogenados en los carbones terminales con cinc o sodio. Así:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2Br \\ | \\ CH_2-CH_2Br \end{array} + Zn \longrightarrow Br_2Zn + \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

Por hidrogenación en presencia de níquel finamente dividido, que actúa como catalizador, se convierten en hidrocarburos saturados.

Se encuentran en la naturaleza formando parte de ciertos petróleos.

EL BENCENO.—El benceno es el cuerpo fundamental y el más sencillo de la serie cíclica aromática. Su estructura ha sido estudiada en el capítulo 21.

El benceno es un líquido incoloro de olor característico, algo menos denso que el agua, que funde a 5° y hierve a 80,2°. Es insoluble en el agua, pero soluble en todas proporciones en otros disolventes orgánicos, como alcohol, acetona, éter, etc., siendo a su vez buen disolvente de substancias no iónicas, como grasas, caucho, resinas, etc. Se obtiene en la destilación seca de la hulla.

Es inflamable y sus vapores forman mezclas explosivas con el aire.

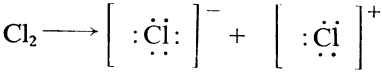
Desde el punto de vista químico, tiene, como se ha dicho, menor reactividad que los compuestos no saturados de cadena abierta, pero mayor que los hidrocarburos saturados, dando algunas reacciones de adición, aunque las reacciones más importantes y características del benceno son las de sustitución.

REACIONES DE SUSTITUCION DEL BENCENO.—El carácter no saturado del benceno se manifiesta en su comportamiento frente a los reactivos electrofílicos que le atacan fácilmente, produciendo la sustitución de un hidrógeno por el grupo electrofílico.

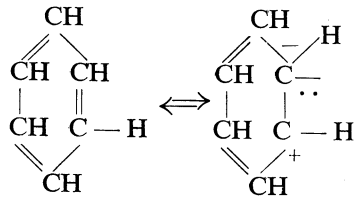
CLORACIÓN DEL BENCENO.—Haciendo pasar una corriente de cloro a través de benceno líquido en presencia de iodo que actúa como catalizador, se forma clorobenceno:

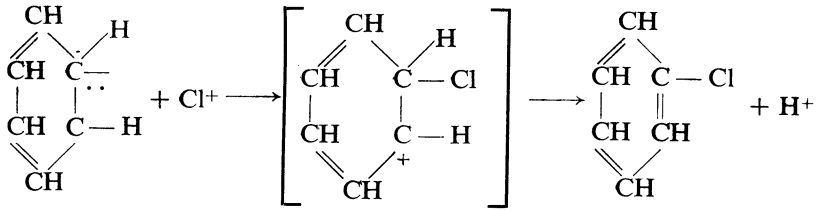
$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + ClH$$

El mecanismo de la reacción es el siguiente: El cloro molecular se disocia:

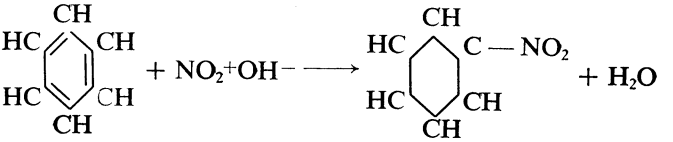


siendo el ion cloro positivo el verdadero reactivo electrofílico, que primeramente produce sobre el benceno una transposición electrómera y se une luego al par electrónico desplazado según el esquema siguiente:



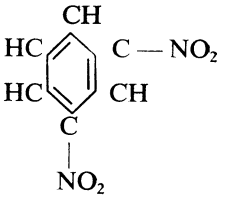


NITRACIÓN DEL BENCENO.—Si se hace caer gota a gota benceno sobre ácido nítrico fumante muy frío y con agitación constante, se logra sustituir un hidrógeno del benceno por un grupo NO_2 obteniéndose nitrobenceno. La reacción es semejante a la anterior y el ion electrofílico es el NO_2^+, puede expresarse de modo abreviado:

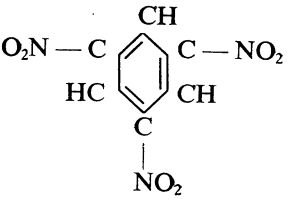


El nitrobenceno es un líquido de olor agradable (esencia de almendras amargas) que se emplea en perfumería y de gran importancia industrial, debido a que por reducción con hidrógeno naciente forma la anilina $C_6H_5 \cdot NH_2$, de gran interés para la industria de los colorantes.

Empleando una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico concentrados (mezcla sulfonítrica) se pueden sustituir dos y hasta tres átomos de hidrógeno del benceno, obteniéndose el dinitrobenceno y el trinitrobenceno:

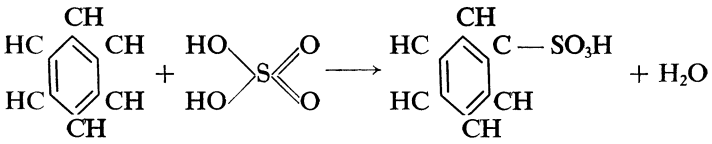


(dinitrobenceno)



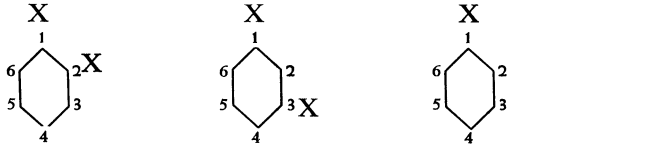
(trinitrobenceno)

SULFONACIÓN DEL BENCENO.—Operando de manera análoga con ácido sulfúrico fumante, se logra sustituir un átomo de hidrógeno del benceno por el radical $-SO_3H$ (sulfonación), formándose el derivado mono-sulfonado del benceno:



En determinadas condiciones, la sulfonación puede ser más profunda, obteniéndose el derivado disulfonado y trisulfonado: $C_6H_4(SO_3H)_2$; $C_6H_3(SO_3H)_3$.

DERIVADOS DE SUSTITUCION DEL BENCENO.—Cuando se sustituye un átomo de hidrógeno del benceno por un radical monovalente, se obtiene un solo derivado monosubstituido de fórmula general C_6H_5X, debido a la equivalencia de los seis átomos de carbono en el benceno. En cambio, cuando se sustituyen dos átomos de hidrógeno, resultan tres derivados bisubstituidos de propiedades distintas, aunque tienen igual fórmula empírica. La diferencia estriba en la posición de los radicales, y según se hallen en posición 1—2, 1—3 ó 1—4, los derivados se llaman *orto, meta* y *para*:



(Las posiciones 1—5 y 1—6 son respectivamente iguales a las 1—3 y 1—2).

Con tres radicales iguales, se forman también tres derivados trisubstituidos isómeros y según que los radicales se hallen en posición vecinal 1—2—3, asimétrica 1—2—4 o simétrica 1—3—5, el derivado se llama *vecinal, asimétrico* o *simétrico.*

Se comprende fácilmente que cuando se sustituyan cuatro hidrógenos por radicales iguales, se obtengan tres isómeros y cuando se substituyan cinco hidrógenos por radicales iguales, uno solo.

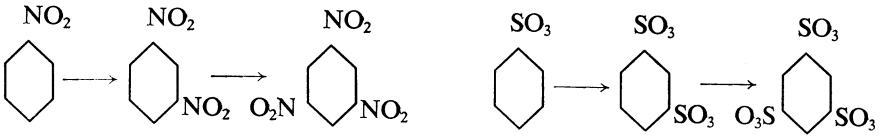
Cuando en el benceno se ha substituido uno de sus hidrógenos por un radical, la posición que toma un segundo substituyente depende de la naturaleza del primero.

Se llaman *substituyentes de primera clase,* los que orientan al nuevo substituyente hacia una posición orto y para. Entre éstos están el $—CH_3$, —Cl, —OH y $—NH_2$.

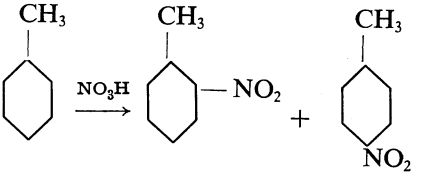
Se llaman *substituyentes de segunda clase* aquellos que orientan al nuevo

hacia la posición meta. Entre ellos figuran el $-NO_2$, $-SO_3$ el $-C(=O)H$ y el $-C(=O)OH$.

Por eso cuando se obtienen sucesivamente los derivados nitrados del benceno o sulfonados del mismo, se obtienen las formas:



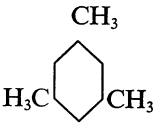
en cambio cuando se nitra el metilbenceno o tolueno, se obtiene el orto y paranitrotolueno:



HIDROCARBUROS BENCENICOS.—Son aquellos que contienen en su molécula un núcleo bencénico, y se obtienen teóricamente substituyendo uno o varios átomos de hidrógeno del benceno por radicales alcohólicos.

Se nombran anteponiendo al nombre del núcleo el de la cadena o cadenas laterales que contenga, indicando su posición, así:

metil benceno

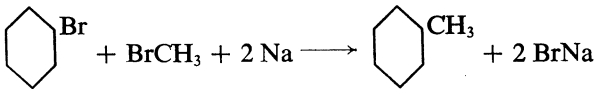


trimetil (1, 3, 5) benceno

metil-etil (1, 4) benceno

Muchos de ellos se encuentran entre los productos de la destilación de la hulla, lo mismo que el benceno.

EL TOLUENO.—Se llama también toluol y técnicamente es el metil benceno. Se puede obtener en el laboratorio tratando el monobromobenceno con monobromometano, actuando en tubo cerrado en presencia de sodio:



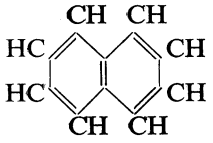
Es un líquido incoloro de olor aromático que hierve a 110°, algo menos denso que el agua, insoluble en ella, pero buen disolvente de substancias orgánicas.

Se nitra fácilmente en frío, pudiéndose obtener el mono, di y trinitrotolueno (T. N. T.) el último de los cuales es un potente explosivo.

LOS XILENOS.—Son los derivados dimetilados del benceno, de fórmula $C_6H_4(CH_3)_2$. Se conocen tres xilenos, el orto, meta y para xileno. La mezcla de los tres constituye el disolvente llamado xilol.

HIDROCARBUROS POLIBENCENICOS.—Son aquellos que están formados por la unión de dos o más anillos bencénicos. Dicha unión puede hacerse directamente entre átomos de carbono pertenecientes a los anillos o por intermedio de cadenas acíclicas.

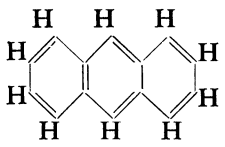
EL NAFTALENO.—El naftaleno, conocido en el comercio por el nombre de *naftalina,* es un hidrocarburo constituido por dos anillos bencénicos condensados:

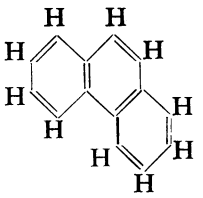


Se forma en la descomposición por el calor de muchas substancias orgánicas, y por ello se encuentra entre los productos de la destilación de la hulla. Es blanco, sólido, insoluble en agua, pero soluble en alcohol caliente y en éter. Se sublima lentamente a temperatura ordinaria y sus vapores son insecticidas.

Por acción del hidrógeno, en presencia de catalizadores, fija cuatro o diez átomos de hidrógeno, dando respectivamente *tetralina* o *decalina,* líquidos que se emplean como combustibles.

ANTRACENO Y FENANTRENO.—Son dos isómeros de fórmula empírica $C_{14}H_{10}$ formados por condensación de tres núcleos bencénicos, siendo sus fórmulas desarrolladas esquemáticas:





Los dos se encuentran en el aceite de antraceno de la brea de hulla, siendo el primero su componente principal. El antraceno se usa para obtener alizarina, importante materia colorante. El fenantreno tiene menos importancia industrial, pero la tiene en cambio por su relación constitucional con substancias como la colesterina, hormonas sexuales, etc.

DESTILACION SECA DE LA HULLA.—La hulla se empleó primeramente como combustible, hasta que se reconoció que de ella se podían obtener importantes productos por destilación seca.

La destilación seca de la hulla se realiza en retortas horizontales o verticales de material refractario, calentadas exteriormente a temperaturas de 900 a 1.300 grados, las cuales se cargan y descargan automáticamente. A esas temperaturas la hulla se descompone y desprende una serie de productos gaseosos, mientras en las retortas queda como residuo un carbón poroso que recibe el nombre de *carbón de cok o coque.*

De los productos que se desprenden en estado gaseoso, unos se condensan al enfriarse, como el llamado *alquitrán de hulla,* mientras otros siguen gaseosos a temperatura ordinaria. Estos, después de lavados y purificados, constituyen el *gas del alumbrado.*

La purificación del gas del alumbrado tiene por objeto librarlo de substancias que no son combustibles o tienen otras aplicaciones, como el anhídrido carbónico y el amoníaco; de substancias malolientes como el ácido sulfhídrico o de substancias sumamente tóxicas como el ácido cianhídrico.

Para ello se empieza por hacer burbujear el gas, a la salida de las retortas, por agua contenida en un recipiente llamado *barrilete,* que hace además de cierre hidráulico para que el gas no pueda en ningún caso retroceder a las retortas. En el agua del barrilete queda disuelto parte del amoníaco y se condensa parte del alquitrán.

A continuación se hace pasar el gas por una serie de tubos refrigerantes donde se condensan nuevas cantidades de alquitrán, cuyos últimos vestigios se eliminan mediante los separadores de alquitrán, que no son mas que unos tambores con orificios que no se corresponden, de manera que se obliga al gas a chocar con aquellas paredes sobre las que van quedando las gotitas de alquitrán.

Luego se hace pasar el gas por unas torres de absorción llamadas *scrubber*, donde el gas recibe a contracorriente una lluvia de agua que disuelve las últimas porciones de amoníaco.

Finalmente se somete el gas a una purificación química que consiste en hacerle pasar lentamente sobre capas de *mezcla Lamming*, que no es mas que una mezcla de cal y sulfato ferroso convertido parcialmente en óxido férrico. El sulfuro de hidrógeno (SH_2) y el ácido cianhídrico (CNH) son retenidos por el óxido férrico, mientras que el anhídrido carbónico reacciona con la cal.

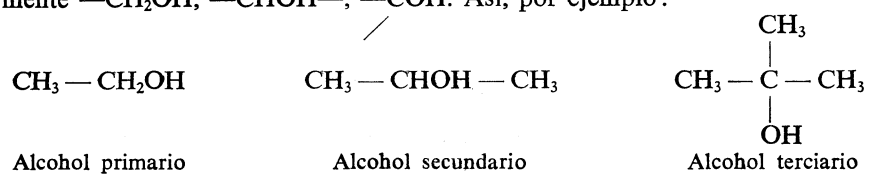
CAPITULO **26**

Funciones oxigenadas (I) Alcoholes y fenoles. Aldehídos y cetonas

LA FUNCION ALCOHOL.—La función alcohol resulta de substituir un hidrógeno de un hidrocarburo por un radical —OH.

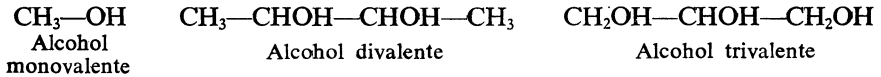
Cuando la substitución tiene lugar en un hidrocarburo alifático (de cadena abierta) resultan los *alcoholes alifáticos* o simplemente alcoholes. Cuando tiene lugar sobre un hidrocarburo bencénico, quedando el radical —OH unido al núcleo bencénico, resultan los *fenoles*. Cuando la substitución tiene lugar en un hidrocarburo bencénico, pero el radical —OH queda unido a un carbono de cadena lateral, resultan los *alcoholes aromáticos*. Como es natural, todos ellos tienen algunas propiedades comunes.

ALCOHOLES.—Los alcoholes resultan, como se ha dicho, de la substitución de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo alifático por un grupo o radical —OH, y se consideran como el primer grado de oxidación de los hidrocarburos. Según que la substitución tenga lugar en un carbono primario, secundario o terciario, resultan los alcoholes primarios secundarios o terciarios. Los grupos funcionales de estos alcoholes son respectivamente $-CH_2OH$, $-CHOH-$, $-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}OH$. Así, por ejemplo:



Alcohol primario — Alcohol secundario — Alcohol terciario

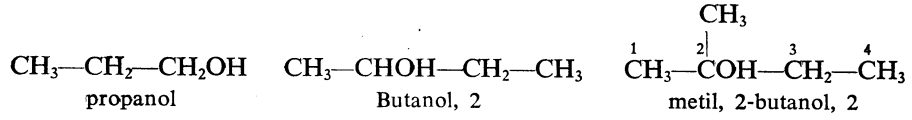
El grupo —OH puede estar repetido en la misma molécula, en cuyo caso resultan los *alcoholes polivalentes*. Cuando existen dos radicales —OH, resultan los alcoholes divalentes o dioles; cuando existen tres, alcoholes trivalentes o trioles, etc.



Alcohol monovalente — Alcohol divalente — Alcohol trivalente

Los grupos OH no pueden existir sobre el mismo átomo de carbono, porque los compuestos así obtenidos son inestables y se descomponen.

Los alcoholes se nombran con el nombre de hidrocarburo saturado de que procedęn, cambiando la terminación *ano* por la terminación *ol*, indicando el número del átomo de carbono a que va unido el oxídrilo. Así:



Los alcoholes se obtienen de varias maneras:

1. Por acción del óxido de plata húmedo sobre los derivados halogenados de los hidrocarburos saturados. El óxido de plata húmedo actúa como AgOH:

$$CH_3 - CH_2\,I + Ag\,OH \longrightarrow AgI + CH_3 - CH_2OH$$

2. Los hidrocarburos etilénicos adicionan agua en el doble enlace dando alcoholes. En este caso se obtienen alcoholes secundarios (salvo en el caso del etileno) porque el oxidrilo, como grupo más negativo, se une al carbono menos hidrogenado (Regla de Markownikoff).

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3 - CH_2OH \text{ (etanol)}$$
$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_3 \text{ (propanol, 2)}$$

3. Los alcoholes resultan del desdoblamiento (saponificación) por la acción de los álcalis de los ésteres,

$$\underset{\text{éster}}{CH_3 - COO \cdot CH_2 - CH_3} + KOH \longrightarrow CH_3 - COOK + \underset{\text{alcohol}}{CH_3 - CH_2 \cdot OH}$$

PROPIEDADAES DE LOS ALCOHOLES.—Los primeros términos de los alcoholes primarios y secundarios son líquidos, los siguientes y los alcoholes terciarios son sólidos. Los puntos de ebullición crecen de los alcoholes terciarios a los primarios y de los alcoholes de cadena ramificada a los de cadena normal, siendo siempre más elevados que los de los hidrocarburos saturados correspondientes. En cada serie de alcoholes, los puntos de ebullición crecen con el número de átomos de carbono.

Son menos densos que el agua e insolubles en ella, salvo los primeros términos que se disuelven en todas proporciones, siendo a su vez buenos disolventes de numerosas substancias. Sus disoluciones no conducen la corriente eléctrica, lo que indica que no están ionizados.

Sus propiedades químicas se deben a la presencia del grupo —OH.

1. Reaccionan en frío con los metales alcalinos desprendiendo hidrógeno y formando *alcoholatos* en que el H del oxídrilo ha sido substituido por el metal:

$$2\,CH_3 - CH_2OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3 - CH_2ONa + H_2$$

2. También reaccionan en frío con el tricloruro y pentacloruro de fósforo, substituyéndose el OH por un átomo de halógeno:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 - CH_2\,OH \\ CH_3 - CH_2\,OH \\ CH_3 - CH_2\,OH \end{array}\right\} + P\,Cl_3 \longrightarrow P\begin{array}{l}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH\end{array} + 3\,CH_3 - CH_2Cl$$

3. Los deshidratantes separan una molécula de agua de los alcoholes entre el oxídrilo y un átomo de hidrógeno del carbono contiguo:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2OH \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$$

4. Finalmente reaccionan con los ácidos orgánicos mediante la acción del calor, eliminándose una molécula de agua y formándose una molécula de *éster*. Esta reacción se llama *esterificación:*

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3 - CH_2OH + HOOC - CH_3} \longrightarrow H_2O + \underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3 - CH_2 - OOC - CH_3}$$

La esterificación recuerda la neutralización de las bases por los ácidos, y será estudiada más adelante.

DIFERENCIACION DE LOS ALCOHOLES PRIMARIOS, SECUNDARIOS Y TERCIARIOS.—Los alcoholes primarios, secundarios y terciarios se diferencian por los productos que originan bajo la acción de los oxidantes.

Los alcoholes primarios por oxidación dan, en primer lugar, aldehídos y después ácidos, con igual número de átomos de carbono, pasando el grupo funcional —CH_2OH a —COH y a —COOH:

$$\underset{\text{Alcohol primario: propanol}}{CH_3-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{\text{óxid.}} \underset{\text{Aldehido: propanal}}{CH_3-CH_2-C\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown H\end{array}} \xrightarrow{\text{óxid.}} \underset{\text{Acido: ác. propanoico}}{CH_3-CH_2-C\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown OH\end{array}}$$

Los alcoholes secundarios se convierten primero en cetonas, pasando el grupo funcional —CHOH— a —CO—, y por posterior oxidación la ceto-

na se rompe por el grupo —CO— y se forman dos ácidos de menor número de átomos de carbono:

$$\underset{\text{Butanol-2}}{CH_3—CHOH—CH_2—CH_3} \xrightarrow{\text{óxid.}} \underset{\text{cetona: butanona}}{CH_3—CO—CH_2—CH_3} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{óxid.}} \underset{\text{ácido acético}}{CH_3—COOH} + CH_3—COOH$$

Los alcoholes terciarios, por oxidación, sufren la rotura de la cadena carbonada por el grupo $\begin{matrix}\diagdown\\ —COH\\ \diagup\end{matrix}$, obteniéndose como productos finales más de dos moléculas de ácidos.

ALCOHOL ETILICO.—El más importante de los alcoholes es el segundo término de la serie, llamado alcohol etílico o espíritu de vino y técnicamente etanol, de fórmula $CH_3—CH_2OH$.

Se obtiene sintéticamente a partir del acetileno que se hidrata primero en presencia de sales mercúricas dando aldehído (etanal) que luego se reduce por el hidrógeno, en presencia de níquel finamente dividido que actúa como catalizador:

$$\underset{\text{acetileno}}{CH \equiv CH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{etanal}}{CH_3 — CHO} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{etanol}}{CH_3—CH_2OH}$$

Casi todo el alcohol que circula en el comercio se obtiene por fermentación de azúcares o materias amiláceas (que contienen almidón). De esta manera el mosto que contiene glucosa o azúcar de uva, se transforma en vino, que contiene alcohol etílico:

$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{fermentación}} 2\,CO_2\uparrow + \underset{\text{alcohol etílico}}{2\,CH_3 — CH_2OH}$$

De los líquidos de fermentación que suelen contener del 8 hasta el 15 % de alcohol, se separa éste por *destilación fraccionada* y *rectificación* posterior en aparatos de columna. En la primera operación se obtiene un alcohol de un 90 % de riqueza, el cual se somete a rectificación (nueva destilación en aparatos de columna) obteniéndose una primera fracción, llamada *alcohol de cabeza,* donde se encuentran los productos más volátiles (aldehídos, éteres, etc.) y una última fracción o *alcohol de cola* que contiene por el con-

trario los productos menos volátiles (alcoholes superiores), mientras la fracción intermedia contiene alcohol etílico de una riqueza hasta del 96 %.

Si se quiere obtener alcohol etílico exento de agua, es decir, de un 100 % de riqueza, llamado *alcohol absoluto,* es preciso calentar el alcohol de 96 % con cal viva en autoclave, y destilar nuevamente.

El alcohol etílico es un líquido incoloro de olor agradable, algo menos denso que el agua con la que se mezcla en todas proporciones, siendo a su vez buen disolvente de gran número de substancias. Hierve a 78,4°.

Arde con llama azulada, formando CO_2 y vapor de agua, y posee las propiedades generales de los alcoholes ya estudiadas. Por oxidación se convierte en ácido acético, razón por la que el vino se convierte en vinagre.

Se emplea como combustible, solo o mezclado con benceno, bencinas de petróleo, etc., cuyas mezclas son excelentes carburantes. Se emplea también para la preparación de licores, productos farmacéuticos, colorantes y como disolvente de barnices, lacas, etc. El alcohol que no se destina a la fabricación de licores o productos farmacéuticos, se desnaturaliza, al objeto de inutilizarlo para estos fines y pagar menos impuestos, para lo cual se le añade alguna substancia que le dé color o mal gusto, generalmente una mezcla de alcohol metílico y acetona.

LA FERMENTACION ALCOHOLICA.—La fermentación alcohólica es un fenómeno conocido desde muy antiguo, aunque su mecanismo sólo se ha puesto en claro hace relativamente poco tiempo.

Para Pasteur, que investigó muy a fondo el problema de la fermentación, ésta se debía a ciertos microorganismos, hongos y bacterias, que vivían y se desarrollaban en los líquidos fermentescibles, lo cual es verdad aunque no toda la verdad. En realidad aquellos microorganismos producen ciertas substancias denominadas *enzimas* que provocan la fermentación por una acción catalítica.

Los enzimas, también llamados *cimasas* o *diastasas,* son de naturaleza albuminoidea y carácter coloidal, por lo que sólo actúan a temperaturas próximas a la temperatura ambiente ordinaria, y en medio de acidez determinada. En ocasiones, las cimasas necesitan el auxilio de *activadores* o *cofermentos* sin los cuales no producen su acción catalítica.

Concretamente la obtención industrial de alcohol etílico se hace por fermentación partiendo de jugos azucarados o del almidón. Cuando se parte del almidón de patata o de cereales, primeramente se transforma en maltosa bajo la influencia de la *amilasa* o fermento de la malta, y posteriormente la maltosa, por la acción de otro fermento que también se encuentra en la malta, llamado *maltasa,* se transforma en glucosa. Finalmente la glucosa así obtenida, o la que se encuentra en los jugos azucarados de frutos (mostos), bajo la acción de un enzima llamado *alcoholasa,* contenido en el protoplasma del *Saccharomyces cerevisae,* se transforma en alcohol desprendiendo anhídrido carbónico.

$$n(C_6H_{10}O_5) \xrightarrow[\text{amilasa}]{+H_2O} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[\text{maltasa}]{+H_2O} C_6H_{12}O_6$$

almidón — maltosa — glucosa

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{alcoholasa}]{} 2\,CH_3 - CH_2OH + 2\,CO_2\uparrow$$

glucosa — alcohol etílico

GLICERINA.—De los alcoholes polivalentes, el más importante es el propanotriol o glicerina, de fórmula $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$.

Este alcohol se encuentra en la naturaleza combinado con los ácidos grasos, formando las grasas, que son por tanto ésteres de la glicerina con los ácidos orgánicos. Se obtiene por *desdoblamiento* (saponificación) *de las grasas,* junto con los ácidos grasos correspondientes.

$$\begin{array}{l} CH_2 - OOC - R \\ | \\ CH - OOC - R \\ | \\ CH_2 - OOC - R \end{array} + 3\,H_2O \xrightarrow{\text{saponificación}} \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + \begin{array}{l} HOOC - R \\ \\ HOOC - R \\ \\ HOOC - R \end{array}$$

(grasa) — (glicerina) — (ácidos grasos)

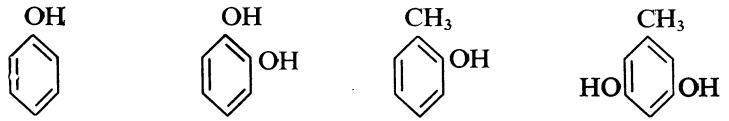
Es un líquido incoloro de aspecto de jarabe y sabor dulce, que se mezcla con el agua en todas proporciones. Algo más denso que el agua y hierve a 290°.

Presenta las reacciones propias de los alcoholes. Con el ácido nítrico y mejor con la mezcla sulfonítrica produce el éster trinitropropano, también llamado *nitroglicerina,* líquido amarillo de aspecto oleaginoso e inflamable, que explota violentamente por percusión o bajo la acción detonante del fulminato de mercurio. Embebido en tierra de infusorios u otras substancias porosas, constituye *la dinamita* (Nobel)

$$\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + \begin{array}{l} H\,ONO_2 \\ \\ H\,ONO_2 \\ \\ H\,ONO_2 \end{array} \longrightarrow 3\,H_2O + \begin{array}{l} CH_2 - ONO_2 \\ | \\ CH - ONO_2 \\ | \\ CH_2 - ONO_2 \end{array} \text{ (nitroglicerina)}$$

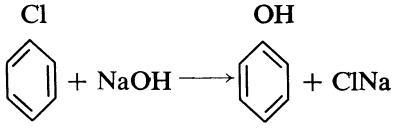
LOS FENOLES.—Los fenoles resultan, como se ha dicho, al sustituir por un radical —OH un hidrógeno del anillo bencénico de un hidrocarburo aromático. Según que en el anillo bencénico se substituya un solo hidrógeno, dos o tres, resultan los *monofenoles, difenoles* o *trifenoles.*

Se nombran con los nombres de las cadenas laterales si las hay, seguidos de la palabra fenol acompañada del prefijo que indica el número de oxídrilos y los números que indican su posición. Así:



monofenol ortodifenol metilfenol, 1, 2 metildifenol, 1, 3, 5

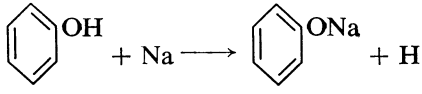
Se encuentran formando parte de los aceites medios de la destilación del alquitrán de hulla, de donde se obtiene por destilación fraccionada. Se pueden obtener en el laboratorio por acción de la sosa caústica sobre el derivado halogenado correspondiente, en presencia de catalizadores:



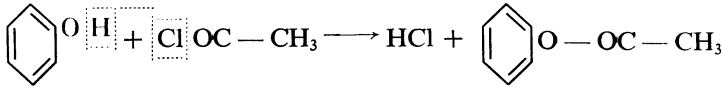
Los fenoles monovalentes son sólidos, de olor especial, muy poco solubles o insolubles en el agua, pero solubles en los disolventes orgánicos. Desde el punto de vista químico, presentan muchas analogías con los alcoholes, pero presentan con ellos ciertas diferencias, debidas a la presencia del grupo bencénico.

ANALOGIAS Y DIFERENCIAS ENTRE ALCOHOLES Y FENOLES.—Entre otras, los fenoles presentan las siguientes analogías con los alcoholes:

1. *Disuelven a los metales alcalinos desprendiendo hidrógeno* y formando fenatos, análogos a los alcoholatos:



2. *Dan reacciones de esterificación con los ácidos* o mejor con los cloruros de radical ácido:



fenol cloruro de ácido éster fenólico

Las diferencias más salientes entre los fenoles y los alcoholes son:

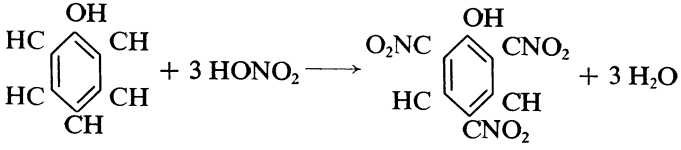
1. *No se deshidratan.*

2. *Tienen carácter ácido aunque muy débil,* siendo sus disoluciones acuosas débilmente conductoras de la electricidad.

El carácter ligeramente ácido de los fenoles es causa de que, mientras los alcoholatos no se producen mas que disolviendo los metales alcalinos en el alcohol correspondiente, los fenatos se obtienen también por reacción de los fenoles con los álcalis cáusticos. Sin embargo, los fenatos se descomponen por la acción de todos los ácidos, aun los más débiles, lo que indica que los fenoles como ácidos son sumamente débiles.

FENOL ORDINARIO.—El fenol ordinario o *ácido fénico,* es el fenol más sencillo, siendo su fórmula C_6H_5OH. Es sólido, se presenta cristalizado en agujas largas, incoloras, que funden a 43°. Corrientemente se encuentra líquido a temperatura ordinaria, debido a que contiene agua que rebaja mucho su punto de fusión. Poco soluble en agua a temperatura ordinaria, pero se disuelve en todas proporciones por encima de los 70°. Su disolución es antiséptica.

Desde el punto de vista químico, presenta las reacciones propias de los fenoles. Se nitra fácilmente dando *trinitrofenol o ácido pícrico*:

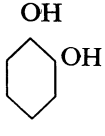


El ácido pícrico es sólido, amarillo y soluble en agua, cuya disolución se emplea como reactivo de la albúmina y para curar quemaduras. Tiñe la lana y la seda, y sus sales, los picratos, son explosivos.

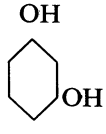
La bakelita, primera materia plástica obtenida, se obtiene por unión del fenol con el aldehído fórmico en presencia de amoníaco.

El fenol se emplea para la fabricación del ácido pícrico y otros productos farmacéuticos, así como colorantes y plásticos.

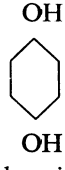
DIFENOLES Y TRIFENOLES.—Se conocen tres difenoles, llamados ortodifenol o pirocatequina, el metadifenol o resorcina y el paradifenol o hidroquinona, cuyas fórmulas son esquemáticamente:



(Resorcina)



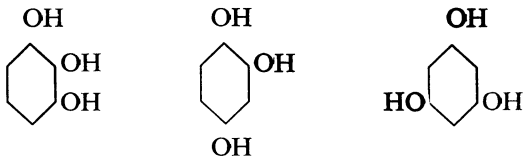
(Pirocatequina)



(Hidroquinona)

Los difenoles son sólidos y tienen carácter ácido más acentuado que los fenoles monovalentes. Son reductores enérgicos, por lo que reducen el licor de Fehling y la disolución amoniacal de nitrato de plata. Especialmente la hidroquinona se usa en fotografía como reductor.

Los trifenoles son tres, según los tres oxídrilos estén en posiciones vecinales, asimétricas o simétricas. Sus nombres son respectivamente pirogalol, oxihidroquinona y floroglucina, de fórmulas:



(Pirogalol) (Oxihidroquinona) (Floroglucina)

El más importante es el primero, que es sólido y soluble en agua y en alcohol. Su propiedad más importante es su oxidabilidad: Las sales de oro y plata se reducen instantáneamente y su disolución alcalina absorbe el oxígeno tan fácilmente que se emplea en la determinación de oxígeno en el análisis de gases.

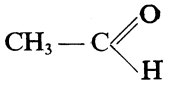
FUNCIONES ALDEHIDO Y CETONA.—Cuando en un hidrocarburo saturado se substituyen dos átomos de hidrógeno de un carbono terminal por un átomo de oxígeno, se obtiene un compuesto de fórmula general $R—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$ que recibe el nombre de aldehído, cuyo grupo funcional es $—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$.

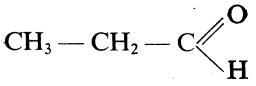
Cuando la substitución se verifica en un carbono secundario, resulta un compuesto de fórmula general R—CO—R′ que recibe el nombre de cetona, y cuyo grupo funcional es —CO—.

En las anteriores fórmulas R y R′, representan radicales alcohólicos. Se ve, pues, que los aldehídos y cetonas contienen el grupo —CO—, llamado *grupo carbonilo,* unido en el primer caso a un radical alcohólico y a un átomo de hidrógeno y en el segundo a dos radicales alcohólicos. Se pueden considerar como productos de oxidación de los hidrocarburos, en grado más avanzados que los alcoholes.

Los aldehídos se nombran cambiando la terminación *ano* del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono por la terminación *al.* Así, los primeros términos de la serie tienen las fórmulas y nombres siguientes:

$H—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$ metanal


etanal


propanal

Las cetonas se nombran cambiando la terminación del hidrocarburo saturado de igual número de átomos de carbono por la terminación *ona*. Así, los primeros términos de la serie tienen las fórmulas y nombres siguientes:

$CH_3 - CO - CH_3$	propanona
$CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$	butanona
$CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$	pentanona, 3

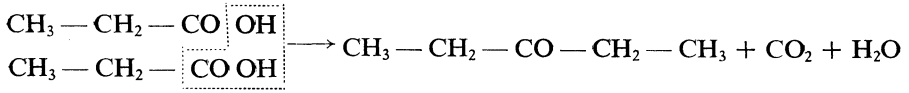
Los aldehídos y cetonas se pueden obtener por diversos procedimientos, algunos de los cuales son comunes a unas y otras especies químicas, obteniéndose aldehídos o cetonas según los productos de partida. Así:

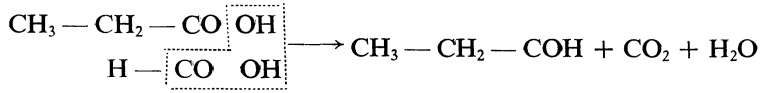
1. Por oxidación de los alcoholes: De los primarios se obtienen aldehídos y por oxidación de alcoholes secundarios se obtienen cetonas:

$$CH_3 - CH_2OH + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CH_3 - CHO + H_2O$$
$$CH_3 - CHOH - CH_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CH_3 - CO - CH_3 + H_2O$$

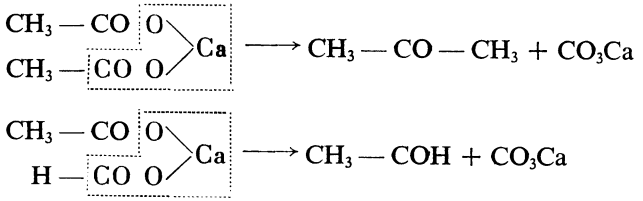
Como agente oxidante se suele emplear una disolución de dicromato potásico en ácido sulfúrico.

2. Por reducción de los ácidos: La reducción se consigue haciendo pasar vapores de ácido orgánico o una mezcla de éste y ácido fórmico sobre óxidos de torio calentados a 400°. En el primer caso se obtienen cetonas y en el segundo aldehídos:





El mismo resultado se obtiene cuando se calienta una sal cálcica de ácido orgánico o una mezcla de ésta y formiato cálcico. En el primer caso se obtiene una cetona y en el segundo un aldehído:

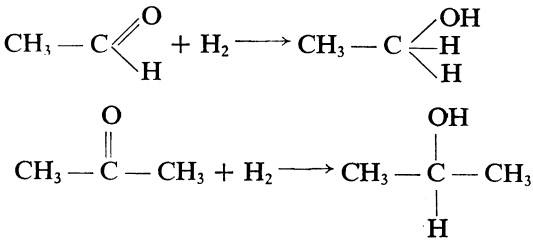


PROPIEDADES GENERALES DE ALDEHIDOS Y CETONAS.—El primer término de la serie de los aldehídos (metanal: H—CHO) es gaseoso a temperatura ordinaria y los demás son líquidos cuyos puntos de ebullición crecen a medida que aumenta en número de átomos de carbono. Tienen olor fuerte los primeros términos que luego se debilita, siendo inodoros los términos superiores. También la solubilidad en agua disminuye a medida que aumenta el peso molecular.

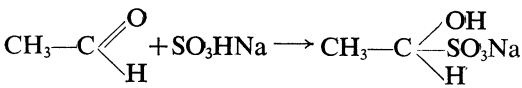
Las cetonas son líquidos de olor agradable y los términos superiores son sólidos, siendo solubles en agua. Los puntos de ebullición de las cetonas, como los de los aldehídos, son más bajos que los del alcohol de que derivan.

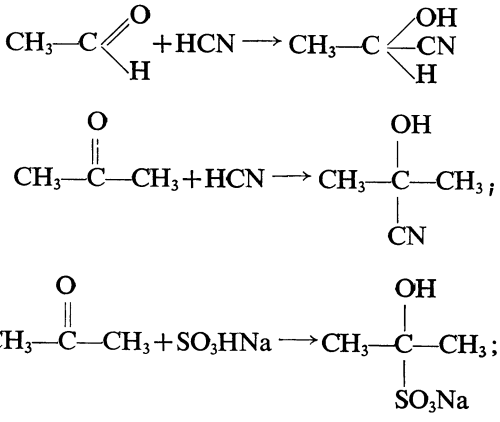
Desde el punto de vista químico, los aldehídos y cetonas tienen una serie de propiedades comunes, que se derivan de contener el mismo grupo carbonilo —CO—. El doble enlace entre el carbono y el oxígeno se rompe fácilmente, convirtiéndose en sencillo y quedando cada átomo con una valencia libre sobre la que se puede adicionar un átomo o radical monovalente. Así:

1. Adicionan hidrógeno: Los aldehídos se convierten en alcoholes primarios y las cetonas en alcoholes secundarios:



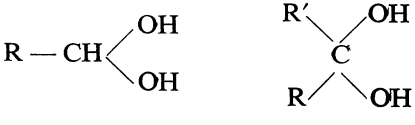
2. Adicionan bisulfito sódico (SO_3HNa) y ácido cianhídrico (CNH) (las cetonas únicamente cuando contienen el grupo —CH_3) dando combinaciones bisulfíticas y cianhidrinas respectivamente:





Los compuestos bisulfíticos son productos cristalizables que regeneran el aldehído o la cetona primitivos por la acción de los álcalis, por cuya circunstancia se emplean para separación y purificación de aquellos compuestos.

3. También adicionan una molécula de agua cuando se encuentran en disolución acuosa. Se transforman así en hidratos de aldehído o hidratos de cetona

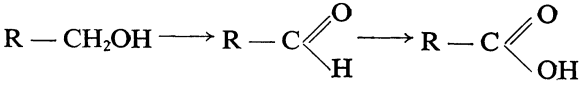


inestables, que se descomponen cuando se quieren aislar por destilación.

4. Con el pentacloruro de fósforo, reaccionan los aldehídos y las cetonas dando derivados dihalogenados en que los dos átomos de cloro se encuentran sobre el mismo átomo de carbono:

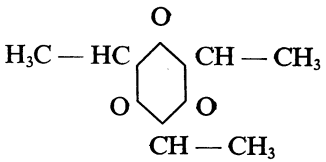
$$CH_3 - CO - CH_3 + PCl_5 \longrightarrow POCl_3 + CH_3 - CHCl_2$$
$$CH_3 - CHO + PCl_5 \longrightarrow POCl_3 + CH_3 - CCl_2 - CH_3$$

PROPIEDADES ESPECIFICAS DE LOS ALDEHIDOS Y CETONAS. —Los aldehídos son compuestos intermedios entre los alcoholes y los ácidos por su contenido en oxígeno:



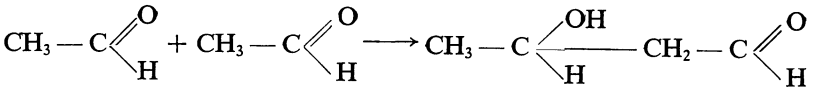
y por su tendencia a convertirse en ácidos, son capaces de fijar oxígeno actuando como agentes reductores. Por esta razón los aldehídos reducen la disolución amoniacal de nitrato de plata, dejando un depósito brillante de plata metálica y reducen el reactivo de Fehling dando por ebullición un precipitado rojo de óxido cuproso.

Los aldehídos en determinadas condiciones se polimerizan. Así el etanal, en presencia de ácido sulfúrico, se convierte en *paraldehído*, cuyo peso molecular es triplo del peso molecular del etanal. Este compuesto no tiene propiedades reductoras, por lo que hay que suponer que han desaparecido las funciones aldehído, asignándosele la fórmula $(CH_3—CHO)_3$ o desarrollada:

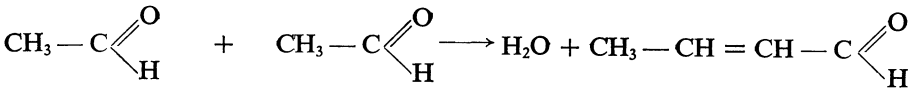


Enfriando fuertemente el aldehido etílico en presencia del mismo catalizador, se forma otro polímero llamado *metaldehído*, de fórmula $(CH_3—CHO)_4$, que es sólido y conocido en el comercio con el nombre de *meta*.

Por acción de los álcalis diluidos los aldehídos se convierten en aldoles (condensación aldólica), compuestos que reciben este nombre por contener la función aldehído y la función alcohol. Estos aldoles resultan al soldarse dos moléculas de aldehído mediante dos carbonos:



Cuando la reacción anterior tiene lugar en presencia de un deshidratante y en caliente, se separa una molécula de agua, formándose un aldehído de función etilénica. Este fenómeno recibe el nombre de *crotonización*:

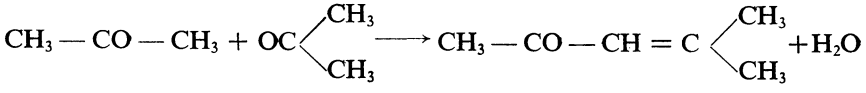


Las cetonas se diferencian de los aldehídos por carecer de propiedades reductoras, ya que no tienen como aquéllos avidez para el oxígeno. Por tanto no reducen las disoluciones amoniacales de nitrato de plata ni reducen el líquido de Fehling.

Por reducción proporcionan alcoholes secundarios (los aldehídos dan alcoholes primarios) y cuando se oxidan mediante oxidantes enérgicos pro-

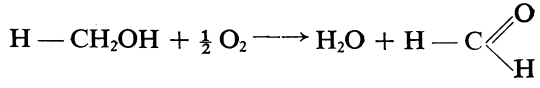
ducen ácidos de menor número de átomos de carbono que la cetona, puesto que la molécula de cetona se rompe por el grupo carbonilo.

Las cetonas no se polimerizan, pero en medio alcalino y caliente se condensan entre sí originando cetonas de función etilénica:



EL METANAL.—Es el aldehído más sencillo, llamado también aldehído fórmico, cuya fórmula es H—CHO.

Se obtiene industrialmente por oxidación del alcohol metílico haciendo pasar una mezcla de vapores de este alcohol y aire por un tubo de cobre calentado a 300° a través de redes del mismo metal:



y los productos de la reacción se recogen sobre agua, formándose la disolución conocida en el comercio por *formol,* que contiene un 40 % de metanal.

Los vegetales verdes, por acción de la clorofila y bajo la influencia de la luz solar, transforman el anhídrido carbónico y el agua en metanal, que luego posteriormente se transformará, por polimerización, en azúcares o almidón (función clorofílica):

Es un gas incoloro de olor picante, soluble en agua.

Reacciona con el amoníaco formando urotropina o hexametilenotetramina $(CH_2)_6N_4$, que se emplea como desinfectante de vías urinarias.

El aldehído fórmico se emplea como antiséptico.

EL ETANAL.—El etanal es el segundo término de la serie de los aldehídos, siendo su fórmula CH_3—CHO. Se obtiene en la industria hidratando el acetileno en presencia de sales mercúricas, como se dijo al hablar del alcohol etílico.

El etanal es un líquido incoloro, menos denso que el agua y soluble en ella en todas proporciones.

Como ya se ha dicho, por polimerización forma el paraldehído y el metaldehído.

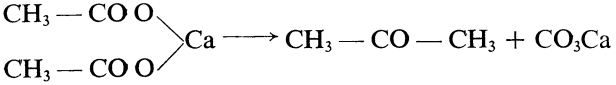
LA ACETONA.—La acetona es el primer término y más sencillo de la serie de las cetonas; su fórmula es CH_3—CO—CH_3 y su nombre técnico *propanona.*

Se encuentra en pequeña cantidad en la orina y en mayor cantidad en casos de ciertos trastornos (acetonuria y diabetes).

En la industria se obtiene del vinagre de madera, que la contiene en la proporción aproximada de 0,5 %, junto con ácido acético (10 %), alcohol metílico (1 %) y otros productos.

El vinagre de madera se obtiene en la destilación seca de la madera en aparato cerrado, en cuyo caso se obtienen los productos: a) *gas de madera,* b) *vinagre de madera,* c) *alquitrán de madera* y d) *carbón de madera,* que queda como residuo.

También se obtiene industrialmente por destilación seca del acetato cálcico:



$$\begin{matrix} CH_3-CO\,O \\ \\ CH_3-CO\,O \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Ca \longrightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_3Ca$$

Es un líquido incoloro de olor agradable, soluble en agua y buen disolvente de lacas, barnices, plásticos celulósicos, resinas, nitrocelulosa, etc.

Desde el punto de vista químico, tiene las propiedades descritas de las cetonas, y como todas las metilcetonas (cetonas que contienen el grupo metilo) forma también combinaciones bisulfíticas. Arde fácilmente y se emplea como disolvente y para la fabricación de cloroformo y otros productos.

CAPITULO 27

Funciones oxigenadas (II)
La función ácido.
Esteres, grasas y jabones

LA FUNCION ACIDO.—Los ácidos orgánicos son aquellos compuestos que, teniendo las propiedades generales de los ácidos (enrojecen el papel de tornasol, decoloran la fenolftaleína, tinen sabor agrio, etc.), contienen en su molécula el grupo $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ llamado grupo carboxilo, que es el grupo funcional de los ácidos. No se incluyen en este grupo otros cuerpos que aún teniendo ciertas propiedades de los ácidos, no contienen dicho grupo funcional, como sucede con los fenoles. Su fórmula general es: $R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$.

Los ácidos se pueden considerar como productos finales de la oxidación de los hidrocarburos, de los cuales el primer grado de oxidación lo constituyen los alcoholes, el segundo los aldehídos, o cetonas:

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{\text{óxid.}} CH_3-CH_2OH \xrightarrow{\text{óxid.}} CH_3-CHO \xrightarrow{\text{óxid.}} CH_3-COOH$$

En una misma molécula pueden haber al mismo tiempo dos o más grupos carboxilos, siendo éstos los ácidos policarboxílicos. También puede haber en la misma molécula, junto con el grupo carboxílico, otros grupos funcionales, como el grupo OH, y entonces se originan los ácidos de función mixta.

Los ácidos orgánicos se nombran como los hidrocarburos saturados de igual número de átomos de carbono, cambiando la terminación *ano* por la terminación *oico*. Si existen cadenas laterales u otras funciones, se nombran primeramente en la forma ya conocida. Los primeros términos de la serie tienen las siguientes fórmulas y nombres:

$H-COOH$	ácido metanoico o ácido fórmico
CH_3-COOH	" etanoico o ácido acético
CH_3-CH_2-COOH	" propanoico
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	" butanoico

Siendo los ácidos productos finales de la oxidación de los alcoholes, se obtienen:

1. Por oxidación de los alcoholes o de los términos intermedios de la oxidación, es decir, de los aldehídos o de las cetonas.

$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow{\text{óxid.}} CH_3 - CHO \xrightarrow{\text{óxid.}} CH_3 - COOH$$

$$CH_3 - CO - CH_3 \xrightarrow{\text{óxid.}} 2\,CH_3 - COOH$$

2. Los ácidos resultan del desdoblamiento de los ésteres (saponificación) por la acción de los ácidos o los álcalis, obteniéndose ácido y alcohol, como se dijo al tratar la obtención de alcoholes:

$$CH_3 - COO \cdot CH_2 - CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3 - COOH + HO \cdot CH_2 - CH_3$$

3. Se obtienen finalmente por hidrólisis de los nitrilos (compuestos que contienen el grupo $-C \equiv N$) por la acción de los álcalis diluidos o los ácidos:

$$R - C \equiv N + 2\,H_2O + HCl \longrightarrow R - COOH + ClNH_4$$

PROPIEDADES GENERALES DE LOS ACIDOS ORGANICOS.—Algunos ácidos se encuentran libres en la naturaleza, pero ordinariamente se encuentran formando sales o combinaciones con los alcoholes, como son las grasas.

Los tres primeros términos de la serie de ácidos monocarboxílicos son líquidos de olor picante y solubles en el agua en todas proporciones; del cuatro al nueve tienen consistencia oleosa, olor rancio y son poco solubles en agua; los restantes son sólidos, inodoros e insolubles en agua. Los puntos de ebullición crecen a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la molécula, y en lo que se refiere a los puntos de fusión, se pueden separar dos series de ácidos, según sea par o impar el número de átomos de carbono: Los de número par funden a temperatura más alta que su respectivo homólogo superior de número impar.

Los ácidos dicarboxílicos son sólidos y los ácidos alcoholes pueden ser líquidos o sólidos.

Desde el punto de vista químico presentan las propiedades generales de los ácidos, y por tanto reaccionan con las bases dando sales y agua, descomponen los carbonatos y atacan a muchos metales desprendiendo hidrógeno. Todas estas propiedades se deben a su capacidad para ionizarse dando iones hidrógeno, aunque esta disociación es pequeña, es decir, que el equilibrio:

$$CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO^- + H^+$$

o más correctamente:

$$CH_3 - COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3 - COO^- + H_3O^+$$

se encuentra desplazado hacia la izquierda, por lo que son ácidos débiles cuyas disoluciones conducen muy poco la corriente eléctrica.

Además de las propiedades anteriores, merecen citarse:

1. En determinadas condiciones los ácidos orgánicos pueden perder una molécula de agua entre dos de ácido, formando anhídridos:

$$\begin{matrix} CH_3 - COOH \\ CH_3 - CO\,OH \end{matrix} \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix} \!\!>\!\! O$$

2. El pentacloruro de fósforo sustituye el oxídrilo de los ácidos por un átomo de cloro, formando los cloruros de ácido:

$$CH_3 - COOH + PCl_5 \longrightarrow POCl_3 + CH_3 - COCl + HCl$$

Tanto los anhídridos como los cloruros de ácido son compuestos de gran interés en la síntesis orgánica.

3. Con los alcoholes reaccionan formando ésteres con eliminación de agua. Esta reacción (esterificación) se citó y al estudiar los alcoholes.

ACIDO FORMICO.—El ácido fórmico es el primer término y más sencillo de la serie de ácidos monocarboxílicos. Su fórmula es $H-C\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$ y su nombre técnico *ácido metanoico*.

En la industria se obtiene tratando cal viva (CaO) con vapor de agua y óxido de carbono a temperatura y presión elevada, con lo que se obtiene formiato cálcico:

$$2\,CO + CaO + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} H\cdot COO \\ H\cdot COO \end{matrix} \!\!>\!\! Ca$$

que luego se trata con ácido sulfúrico para obtener el ácido fórmico:

$$(HCOO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow SO_4Ca + 2\,H\cdot COOH$$

Es el ácido más fuerte (que más se disocia) de la serie, y además de las propiedades generales se distingue por su acción reductora, debido a que el ácido fórmico se descompone de dos modos:

$$H\cdot COOH \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

produciendo en ambos casos cuerpos tan reductores como el H_2 y el CO.

ACIDO ACETICO.—El segundo término de la serie es el ácido acético o *etanoico,* de fórmula CH_3—COOH. Es el ácido del vinagre de donde le viene el nombre (*acetum*).

El vinagre se obtiene en la industria del vinagre de madera, que lo contiene en un 10 %, junto con la acetona (véase ésta) y otros compuestos. Para ello el vinagre de madera se destila, separando las primeras porciones que contienen el alcohol metílico y la acetona y el resto, que contiene el ácido acético, se satura con cal para formar el acetato cálcico, el cual, una vez seco, se destila con H_2SO_4 para regenerar el ácido acético:

$$2\,CH_3 - COOH + CaO \longrightarrow (CH_3 - COO)_2Ca + H_2O$$
$$(CH_3 - COO)_2Ca + SO_4H_2 \longrightarrow 2\,CH_3 - COOH + SO_4Ca$$

La industria moderna lo obtiene a partir del acetileno. Como se dijo al hacer el estudio del alcohol etílico, por hidratación del acetileno en presencia de sales mercúricas se obtiene etanal:

$$CH \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3 - CHO$$

y luego éste se transforma por reducción el alcohol etílico y por oxidación en ácido acético:

$$CH_3 - CH_2OH \xleftarrow{\text{Reduc.}} CH_3 - CHO \xrightarrow{\text{Oxid.}} CH_3 - COOH$$

También se obtiene ácido acético por fermentación de líquidos alcohólicos (vino, cerveza, etc.) en presencia del aire, por la acción de un microorganismo llamado *micoderma aceti,* que oxida el alcohol a ácido acético, convirtiendo el líquido alcohólico en vinagre.

El ácido acético es un líquido incoloro de olor fuerte a vinagre, que solidifica a 16,6° cuando está exento de agua (acético glacial). Las sales del ácido acético, que resultan teóricamente de substituir el hidrógeno ionizable del ácido por un metal reciben el nombre de acetatos.

Se utiliza como condimento y en la industria para fabricar acetato de celulosa, fibras textiles y otros productos químicos, y también como disolvente.

ACIDO OXALICO.—De todos los ácidos bibásicos, es decir, con dos grupos —COOH, el más importante es el ácido oxálico, de fórmula HOOC—COOH, llamado también etanodioico. Se encuentra en muchas plantas, bien libre o en estado de sal cálcica.

Se puede obtener por oxidación del etanodiol:

$$CH_2OH - CH_2OH + 2\,O_2 \longrightarrow HOOC - COOH + 2\,H_2O$$

pero industrialmente se obtiene por la acción de la potasa cáustica sobre la celulosa (serrín de madera), formándose así oxalato sódico; luego se lava con agua que lo disuelve y se precipita el oxalato de cal con lechada de cal, y de éste se obtiene el ácido oxálico por la acción del ácido sulfúrico.

Es sólido, soluble en agua. Cristaliza con dos moléculas de agua de cristalización, que pierde cuando se calienta a 101° C. Cuando se calienta fuertemente se descompone dando agua, CO y CO_2, lo que también sucede si se trata por ácido sulfúrico concentrado que actúa como deshidratante:

$$HOOC - COOH \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

El permanganato potásico en medio ácido le oxida y transforma en CO_2 y agua, siendo esta reacción de gran importancia en análisis químico:

$$HOOC - COOH + \tfrac{1}{2}\, O_2 \longrightarrow 2\, CO_2 + H_2O$$

El ácido oxálico y sus sales los oxalatos, son tóxicos y se emplean en tintorería como mordientes.

El ácido oxálico y los oxalatos solubles se reconocen porque con las sales solubles de calcio precipitan oxalato cálcico, blanco cristalino muy insoluble.

ACIDOS GRASOS SUPERIORES.—De los ácidos grasos de elevado número de átomos de carbono, sólo tienen interés especial los conocidos con los nombres de *ácido palmítico, ácido esteárico* y *ácido oleico,* que se encuentran en la naturaleza formando las grasas, que son ésteres de estos ácidos con la glicerina, las cuales serán estudiadas más adelante.

El ácido palmítico es un ácido de 16 átomos de carbono y una sola función ácido. *El ácido esteárico* es también monocarboxílico con 18 átomos de carbono, y el *ácido oleico* se diferencia del anterior en que posee un doble enlace. Sus fórmulas son las siguientes:

$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$	ácido palmítico
$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$	ácido esteárico
$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	ácido oleico

Se obtienen por saponificación de las grasas. Son sólidos, blancos e insolubles en agua.

ACIDOS DE FUNCION ALCOHOL.—Entre los ácidos que junto con el grupo carboxílico contienen en su molécula el grupo OH de los alcoholes, los más importantes son el *ácido láctico, el ácido tartárico* y el *ácido cítrico.*

El ácido láctico tiene por fórmula CH_3—CHOH—COOH y su nombre

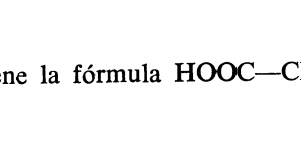
técnico es *propanol-2-oico*. Es líquido de aspecto de jarabe y se forma cuando se agria la leche por la acción de los fermentos lácticos.

El ácido tartárico tiene por fórmula HOOC—CHOH—CHOH—COOH, es decir, que contiene dos grupos carboxílicos y dos grupos oxídrilo, siendo su nombre técnico butanodiol-dioico. Se conocen cuatro formas de ácido tartárico de las que se habló ya al estudiar la isomería óptica. Son los ácidos tartáricos dextrogiro, levogiro, inactivo por compensación interna y racémico.

El ácido tartárico dextrogiro, se encuentra en las uvas en forma de sal potásica, conocida con el nombre de *crémor tártaro,* que se deposita durante la fermentación alcohólica sobre las paredes de los recipientes en que tiene lugar, por ser poco soluble en el alcohol. De esta sal se obtiene el ácido tartárico dextrogiro por tratamiento con lechada de cal que la convierte en sal cálcica y posterior tratamiento con ácido sulfúrico que deja libre el ácido tartárico.

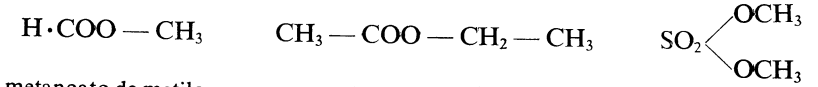
Las sales del ácido tartárico reciben el nombre de *tartratos* que pueden ser neutros o ácidos, puesto que el ácido tartárico tiene dos hidrógenos reemplazables por los metales. Los tartratos tienen carácter reductor, por lo que depositan plata metálica de las disoluciones amoniacales de nitrato de plata.

Los tartratos solubles y el ácido tartárico impiden la formación de hidróxido metálico cuando una sal metálica se trata con un hidróxido alcalino. Así, cuando a una disolución de sulfato de cobre se adiciona tartrato sódico potásico, no precipita hidróxido de cobre al añadir hidróxido sódico, sino que produce una coloración azul, por haberse formado un complejo de cobre soluble. Este líquido azul así obtenido recibe el nombre de *licor de Fehling* y cuando se hierve con ciertos cuerpos reductores, como los aldehídos, glucosa, etc., produce un precipitado rojo de óxido de cobre, por lo que se usa como reactivo para descubrir la presencia de aquellas substancias.

El ácido cítrico tiene la fórmula  y técnicamente recibe el nombre de *pentanol-3-dioico-metiloico-3*. Se encuentra en el zumo del limón. Es sólido, blanco y cristalino, soluble en agua y sus sales reciben el nombre de citratos. Se emplea en Medicina, tintorería, etc.

LA FUNCION ESTER.—Cuando se substituye el hidrógeno de un grupo carboxílico de un ácido por un radical alcohilo, resultan los cuerpos de fórmula general R—COO—R', que reciben el nombre de ésteres. Se incluyen en la misma denominación los cuerpos que resultan de substituir todo o parte del hidrógeno reemplazable de los ácidos minerales por radicales alcohilos.

Los ésteres son, por tanto, comparables a las sales (en éstas el hidrógeno de los ácidos se reemplaza por un metal) por la manera como se derivan teóricamente y, como veremos después, por sus medios de obtención. Se nombran, análogamente a las sales, cambiando la terminación *oico* del ácido por la terminación *ato*, y añadiendo el nombre del radical alcohólico precedido de la preposición de. Así, por ejemplo:

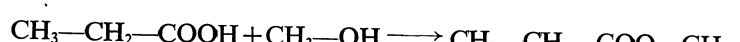


metanoato de metilo — etanoato de etilo — sulfato de metilo

Los ésteres se obtienen:

1. Por reacción entre las sales de plata de los ácidos orgánicos y los halogenuros de alcohilo, especialmente los ioduros:

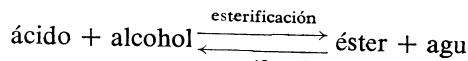
2. Por reacción directa entre los ácidos y los alcoholes:



ESTERIFICACION Y SAPONIFICACION.—La reacción entre un ácido y un alcohol, en la que se obtiene un éster con eliminación de agua, se llama *esterificación.*

Esta reacción es semejante a la que tiene lugar en Inorgánica entre un ácido y un hidróxido, donde también se forma agua, pero existe una diferencia fundamental y es que los ésteres no son electrolitos, como tampoco los ácidos orgánicos ni los alcoholes, por lo que la reacción de esterificación es lenta y reversible, es decir, que también el agua formada actúa sobre el éster regenerando el ácido y el alcohol. Esta reacción contraria a la esterificación recibe el nombre de *saponificación.*

Al cabo de cierto tiempo se alcanza un equilibrio en que la velocidad de reacción es igual en ambos sentidos, estableciéndose un equilibrio dinámico:



al que se puede aplicar la ley de las masas, obteniéndose:

$$K_c = \frac{[\text{ácido}] \cdot [\text{alcohol}]}{[\text{éster}] \cdot [\text{agua}]}$$

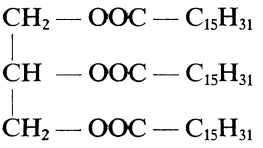
donde K_c es una constante que depende de la temperatura. De esta ecuación

se deduce que, siendo K_c constante, se favorece la esterificación aumentando la concentración de ácido y de alcohol o bien eliminando el agua que se produce. La saponificación se facilita aumentando la concentración de agua y también, en este caso, por la presencia de iones H^+ o de álcalis que actúan como catalizadores.

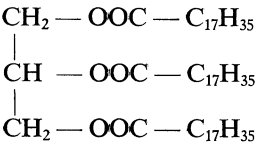
PROPIEDADES DE LOS ESTERES.—Los ésteres son líquidos de olor agradable o bien sólidos inodoros cuando contienen muchos átomos de carbono. Son menos densos que el agua e insolubles en ella, pero solubles en alcohol y éter.

Se encuentran en la naturaleza formando parte de esencias vegetales y formando el importante grupo de las grasas, que son ésteres de la glicerina con los ácidos grasos. También son ésteres las ceras vegetales, la esperma de ballena, etc.

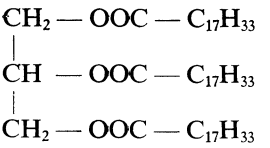
GRASAS.—Las grasas o lípidos son substancias elaboradas por los animales y vegetales que contienen, junto con los ésteres de la glicerina, otros ésteres de alcoholes monovalentes y otros productos no saponificables (alcoholes superiores e hidrocarburos). Los tres ésteres de la glicerina más importantes en la constitución de las grasas son: la *estearina* o *triestearato de glicerina,* la *palmitina* o *tripalmitato de glicerina* y la *oleína* o *trioleato de glicerina,* de fórmulas:



palmitina



estearina



oleína

La *estearina* predomina en el sebo de buey y de carnero, la *palmitina* en el aceite de palma y la *oleína* en el aceite de oliva.

Según tengan consistencia sólida, semi-sólida o líquida, reciben el nombre de grasas, mantecas y aceites. Las grasas son incoloras, inodoras e insípidas, menos densas que el agua e insolubles en ella, pero solubles en éter ordinario, éter de petróleo, cloroformo y en sulfuro y tetracloruro de carbono.

Algunos aceites, que contienen triglicéridos de ácidos con varios dobles enlaces, tienen la propiedad de absorber oxígeno del aire y solidificar, convirtiéndose en barnices, por lo que se emplean en pintura. El endurecimiento de estos aceites, llamados *aceites secantes,* parece debido a la ruptura de sus cadenas carbonadas con formación de aldehídos que, seguidamente, se polimerizan y resinifican. Son aceites secantes los de semillas de lino, de algodón y de linaza.

Otras grasas y aceites adquieren, por oxidación, olor y sabor a rancio

(enranciamiento), que se atribuye a fermentaciones microbianas que comienzan con la hidrólisis de la grasa seguida de oxidación, produciéndose cetonas que comunican a las grasas el olor y sabor de rancio.

Las grasas de bajo punto de fusión y los aceites contienen en sus cadenas carbonadas varios enlaces dobles. Cuando se someten a la acción del hidrógeno a presión y en presencia de substancias catalíticas, rompen aquellos enlaces dobles y las valencias que quedan libres se saturan con hidrógeno. Las grasas que así resultan tienen un punto de fusión más elevado y permanecen sólidas a temperatura ordinaria. Esta operación de endurecimiento o de *hidrogenación de las grasas* tiene extraordinario interés en la práctica porque permite el aprovechamiento de aceites de baja calidad y precio, como los aceites de pescado, para fabricación de bujías, jabones, etc.

La *saponificación de las grasas* se realiza de diversas maneras. Bien calentándolas a 120° con un 5 % de ácido sulfúrico concentrado o, mejor, tratándolas a 100° con una mezcla de ácidos sulfónicos (reactivo de Twitchell) y algunas veces tratándolas con vapor de agua a 10 atmósferas de presión en presencia de un 2 % de cal. En todos los casos se obtiene una mezcla de glicerina y ácidos grasos.

JABONES.—Cuando las grasas se saponifican por ebullición prolongada con hidróxidos sódico o potásico se obtienen, junto con la glicerina, sales sódicas o potásicas de los ácidos grasos, las cuales reciben el nombre de jabones:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}OOC\text{—}C_{17}H_{35} \\ | \\ CH\text{—}OOC\text{—}C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2\text{—}OOC\text{—}C_{17}H_{35} \end{array} \quad \begin{array}{l} NaOH \\ + \\ NaOH \\ NaOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{—}OH \\ | \\ CH\text{—}OH \\ | \\ CH_2\text{—}OH \\ \text{glicerina} \end{array} + 3\, C_{17}H_{35}\text{—}COONa \quad \begin{array}{c} \text{estearato sódico} \\ \text{(jabón)} \end{array}$$

Los jabones son, por tanto, las sales sódicas o potásicas de los ácidos grasos superiores.

Los jabones sódicos son sólidos y duros, mientras que los potásicos son blandos y de consistencia pastosa. Los jabones sódicos, que son los de uso más extendido, son blancos o de color ligeramente amarillo y se disuelven bien en agua y alcohol, pero son insolubles en disoluciones de cloruro sódico.

Las disoluciones acuosas de jabón forman espuma con facilidad debido a que disminuyen fuertemente la tensión superficial del agua, facilitando la emulsión de las grasas que de esta manera se separan de la piel y de los objetos lavados y son arrastradas por el agua, lo mismo que las partículas sólidas que se adhieren a la espuma y son arrastradas por ésta.

Las disoluciones acuosas de jabón forman, con las sales de otros me-

tales no alcalinos, precipitados insolubles. Por esto las aguas duras, que contienen sales cálcicas, no dan espuma con el jabón, debido a que precipitan jabón cálcico insoluble. Unicamente cuando toda la cal del agua ha sido precipitada, una nueva cantidad de jabón produce espuma persistente, pudiendo medirse la dureza del agua (cantidad de sales cálcicas) por la cantidad de solución de jabón que ha de añadirse para obtener espuma persistente.

La fabricación del jabón se realiza añadiendo primeramente disolución de sosa cáustica diluida a la grasa caliente para lograr la emulsión de la grasa y su mejor saponificación. Luego se continúa la ebullición añadiendo sosa cáustica cada vez más concentrada, hasta saponificación completa. Finalmente se añade sal común para separar el jabón del agua, el cual se lleva a moldes donde se enfría y solidifica.

CAPITULO **28**

Funciones nitrogenadas

AMINAS.—Las aminas resultan teóricamente de substituir uno o más hidrógenos del amoníaco por radicales alcohólicos o bencénicos, obteniéndose en cada caso aminas alifáticas o aromáticas. Según se reemplace uno, dos o tres átomos de hidrógeno, resultan aminas primarias, secundarias o terciarias, cuyas fórmulas generales son:

amina primaria

amina secundaria

amina terciaria

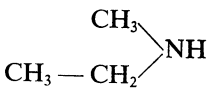
Las aminas se nombran con la palabra amina precedida de los nombres de los radicales que entran en su molécula. Así, algunas aminas tienen las fórmulas y nombres siguientes:

$CH_3 — NH_2$

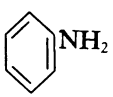
metilamina

$(CH_3)_3N$

trimetilamina



metiletilamina



fenilamina

Las aminas se pueden obtener de diversos modos:

1. Se obtienen juntamente aminas primarias, secundarias y terciarias, calentando los ioduros de alcohilo con amoníaco en tubo cerrado:

$$CH_3I + 2\,NH_3 \longrightarrow CH_3 — NH_2 + INH_4$$
$$CH_3 — NH_2 + CH_3I + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2NH + INH_4$$
$$(CH_3)_2NH + CH_3I + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2N + INH_4$$

Este método, llamado *método de Hofmann,* se puede emplear cuando es posible separar luego los productos obtenidos.

2. Las aminas primarias se obtienen fácilmente por reducción de los

nitroderivados y nitrilos que contienen, respectivamente, los grupos $-NO_2$ y $-CN$,

$$CH_3 - CH_2 - NO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - NH_2 + 2\,H_2O$$
$$CH_3 - C \equiv N + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - NH_2$$

PROPIEDADES DE LAS AMINAS.—Los primeros términos de las aminas alifáticas son gaseosos, de olor amoniacal y solubles en agua; las siguientes son líquidas y desde el término 16 son sólidas, inodoras e insolubles.

Las aminas tienen propiedades que recuerdan las del amoníaco. Así, en disolución acuosa se deshidratan formando *hidróxidos de amonio,* de carácter básico más pronunciado que el hidróxido amónico porque se halla más fuertemente ionizado en iones OH^-:

$$R - NH_2 + H_2O \longrightarrow R \cdot NH_3OH \Longleftrightarrow R \cdot NH_3^+ + OH^-$$

Por esta razón las aminas azulean el papel de tornasol y reaccionan con los ácidos, produciendo sales bien cristalizadas que reciben el nombre de compuestos de amonio:

$$\underset{\text{metilamina}}{CH_3 - NH_2} + ClH \longrightarrow \underset{\text{cloruro de metilamonio}}{CH_3 - NH_3Cl}$$

Los compuestos de amonio y los hidróxidos de amonio se pueden considerar como resultado de substituir uno, dos, tres o cuatro átomos de hidrógeno de las sales amónicas o del hidróxido amónico por otros tantos radicales alcohólicos. Los más importantes son los compuestos de amonio cuaternario, cuya fórmula general es:

$$\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ R''' \leftarrow N - R' \\ | \\ R'' \end{array}\right]^+ X^-$$

donde X puede ser un radical OH o un radical ácido, según se trate de bases o sales de amonio cuaternario, respectivamente.

El comportamiento de las aminas con el ácido nitroso permite distinguir las aminas primarias, secundarias y terciarias. En efecto:

Las aminas primarias con el ácido nitroso producen alcoholes con desprendimiento de nitrógeno:

$$CH_3 - CH_2 - NH_2 + NO_2H \longrightarrow H_2O + N_2 + CH_3 - CH_2OH$$

Las aminas secundarias con el ácido nitroso producen nitrosaminas:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + NO_2H \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N-NO$$

Las aminas terciarias no reaccionan con el ácido nitroso.

NITRILOS E ISONITRILOS.—Los nitrilos son compuestos que tienen el grupo funcional $-C \equiv N$ y responden a la fórmula general $R-C \equiv N$, donde R es un radical alcohólico.

Se nombran con el nombre del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono seguido de la terminación nitrilo; así, por ejemplo:

$CH_3-C \equiv N$ — etanonitrilo

$CH_3-CH_2-C \equiv N$ — propanonitrilo

Pueden considerarse también derivados del primer término de la serie, que es el ácido cianhídrico $H-CN$, por lo que algunas veces se designan con los nombres de cianuro de metilo, de etilo, etc.

Los nitrilos se obtienen por deshidratación de las sales amónicas de los ácidos grasos, mediante anhídrido fosfórico:

$$\underset{\text{(acetato amónico)}}{CH_3-COONH_4} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{(acetamida)}}{CH_3-CONH_2} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{(nitrilo)}}{CH_3-C \equiv N}$$

También se obtienen por reacción de los halogenuros de alcohilo con el cianuro potásico:

$$\underset{\text{ioduro de metilo}}{CH_3I} + KCN \longrightarrow KI + \underset{\text{etanonitrilo}}{CH_3-C \equiv N}$$

Los nitrilos son líquidos incoloros de olor etéreo y solubles en agua los primeros términos y los restantes sólidos e insolubles.

Por reducción producen aminas primarias de igual número de átomos de carbono, lo que prueba su constitución:

$$CH_3-C \equiv N + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2$$

Los isonitrilos son isómeros de los nitrilos y responden a la fórmula general $R-N \rightleftarrows C$, designándoseles también con el nombre de carbilaminas. Se han formulado los isonitrilos asignando al carbono valencia dos y al nitrógeno valencia tres y, también, asignando al carbono valencia cuatro

y al nitrógeno valencia cinco, es decir, $R-N=C$ y $R-N\equiv C$. Sin embargo, ninguna de estas fórmulas es correcta, puesto que se trata de una unión entre el carbono y el nitrógeno mediante dos enlaces covalentes y otro covalente dativo, en que el átomo de carbono actúa como aceptor. De este modo, tanto el nitrógeno como el carbono quedan rodeados por ocho electrones:

$$R-N\rightleftharpoons C \qquad \text{o} \qquad R:N:::C:$$

Se obtienen al mismo tiempo que los nitrilos en el tratamiento de los halogenuros de alcohilo con cianuro potásico, aunque en menor proporción, y se obtienen preferentemente cuando se emplea cianuro de plata.

Los isonitrilos son más volátiles que los nitrilos de igual número de átomos de carbono, siendo tóxicos y de mal olor. Son poco estables y se transforman en nitrilos cuando se calientan.

AMIDAS.—Las amidas resultan de substituir uno o más átomos de hidrógeno del amoníaco por radicales ácidos orgánicos o inorgánicos, pudiendo ser, por tanto, primarias, secundarias y terciarias. Sus fórmulas son:

$$R-CO\cdot NH_2 \qquad \begin{matrix} R-CO \\ \\ R-CO \end{matrix}\!\!>\!NH \qquad \begin{matrix} R-CO \\ R-CO \\ R-CO \end{matrix}\!\!>\!N$$

Sólo tienen interés las amidas primarias.

Se nombran como los hidrocarburos de igual número de átomos de carbono y la terminación amida. Así, por ejemplo:

$$CH_3-CONH_2 \qquad\qquad CH_3-CH_2-CONH_2$$
etanoamida — propanoamida

Las amidas primarias se obtienen tratando los cloruros o anhídridos de ácido por amoníaco:

$$CH_3-COCl + NH_3 \longrightarrow CH_3-CONH_2 + ClH$$

También se obtienen por deshidratación parcial de las sales amónicas de los ácidos orgánicos. (Por deshidratación más profunda se llega a la obtención de nitrilos):

$$CH_3-COONH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3-CONH_2$$

Con excepción del primer término de la serie, metanoamida, que es líquida, todas las amidas son sólidas e inodoras. Son solubles en disolventes orgánicos y sólo los primeros términos son algo solubles en agua.

Tienen carácter neutro, debido a que el carácter básico del amoníaco está neutralizado por la presencia del radical ácido, por lo que, a diferencia de las aminas, no forman sales con los ácidos mas que en condiciones especiales y, aún en este caso, resultan sales inestables.

Por deshidratación producen nitrilos y por hidratación sal amónica del ácido de igual número de átomos de carbono:

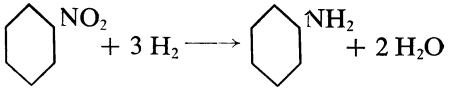
$$CH_3-C\equiv N \xleftarrow{-H,O} CH_3-CONH_2 \xrightarrow{+H,O} CH_3-COONH_4$$

Con el ácido nitroso, las amidas reaccionan de manera semejante a como lo hacen las aminas, formando ácido y desprendiendo nitrógeno:

$$CH_3-CH_2-CONH_2 + NO_2H \longrightarrow H_2O + N_2 + CH_3-CH_2-COOH$$

LA ANILINA.—La anilina o fenilamina, $C_6H_5 \cdot NH_2$, tiene gran importancia para la fabricación de productos farmacéuticos y colorantes. Se obtuvo primeramente en la destilación seca del añil.

Se obtiene por reducción del nitrobenceno:



La anilina es un líquido de aspecto oleoso que pardea en contacto del aire. Se disuelve muy poco en agua y sus disoluciones tienen carácter débilmente ácido, contrariamente a lo que sucede con las aminas primarias que son más básicas que el amoníaco. Ello se debe a la presencia del anillo bencénico, como lo prueba el hecho de que cuando se hidrogena a fondo la anilina para convertirla en derivado del cicloexano, aumenta fuertemente el carácter básico del compuesto.

Por oxidación con clorato potásico y una sal de cobre que actúa de catalizador se obtiene sucesivamente el verde, el azul y el negro de anilina.

UREA.—La urea es la diamida del ácido carbónico, del que puede considerarse derivada substituyendo sus dos grupos OH por grupos NH_2.

Su fórmula es $CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$

Es un producto importante del metabolismo animal, pues es el último término de la desintegración de los albuminoides, por lo que se encuentra en la orina de los mamíferos.

Se obtiene industrialmente calentando a presión el anhídrido carbónico con el amoníaco:

$$CO_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow H_2O + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Es un sólido que cristaliza en agujas incoloras, de sabor fresco, solubles en el agua y en el alcohol e insolubles en el éter.

Tiene carácter básico débil, aunque es más acentuado que las aminas ordinarias, debido a la presencia de dos grupos NH_2, y así forma sales con los ácidos fuertes, por ejemplo, con el nítrico.

Algunos agentes hidratantes y ciertos microorganismos la convierten en carbonato amónico por fijación de dos moléculas de agua. A ello se debe el olor amoniacal de la orina al cabo de cierto tiempo:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow CO_3(NH_4)_2$$

Con el ácido nitroso se descompone desprendiendo nitrógeno y anhídrido carbónico:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,NO_2H \longrightarrow CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2$$

Calentada a 150° desprende amoníaco y produce *biuret*:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow NH_3 + NH\begin{matrix}CO-NH_2\\CO-NH_2\end{matrix}$$

Esta reacción sirve para reconocerla, porque el biuret, disuelto en agua y en presencia de otra solución de sulfato cúprico, toma color violeta.

La urea se emplea en la preparación de hipnóticos (luminal, veronal, etc.) y en la fabricación de plásticos.

ACIDO CIANHIDRICO.—El ácido cianhídrico o ácido prúsico, es el metanonitrilo, de fórmula $H-C\equiv N$. Se encuentra libre en algunos vegetales y combinado formando heterósidos como la amigdalina, que se encuentra en las almendras amargas.

Se puede obtener por los procedimientos generales de obtención de nitrilos, pero corrientemente se obtiene dirigiendo una corriente de nitrógeno e hidrógeno sobre carbón al rojo. En el laboratorio se obtiene por la acción de un ácido fijo (ácido sulfúrico) sobre cianuro potásico:

$$2\,NaC\equiv N + H_2SO_4 \longrightarrow SO_4Na_2 + 2\,H-C\equiv N$$

El ácido cianhídrico es un líquido que hierve a 26°, de olor a almendras

amargas y sumamente tóxico, lo que le hace semejante a los isonitrilos; por ello se considera que el ácido cianhídrico existe en las dos formas isómeras:

$$H-C\equiv N \rightleftharpoons H-N\equiv C$$

Se disuelve en agua en todas proporciones, pero en la disolución el ácido cianhídrico se hidrata como los demás nitrilos y se convierte en metanoato amónico que se separa insoluble:

$$H-C\equiv N + H_2O \longrightarrow H\cdot COONH_4$$

Del ácido cianhídrico resultan los cianuros por sustitución del hidrógeno por los metales. Los cianuros alcalinos, los alcalinotérreos y el de mercurio, son solubles en agua y los demás insolubles.

Los cianuros, como sales de ácido débil, se hidrolizan al disolverse en el agua dejando ácido cianhídrico libre, a lo que deben las disoluciones de cianuros su toxicidad y su olor a almendras amargas.

$$NaCN + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + HCN$$

Por igual razón, los cianuros se descomponen fácilmente por todos los ácidos, aún los muy débiles como el carbónico.

El ácido cianhídrico se emplea para desinsectar y desinfectar locales y para fumigación en agricultura.

CAPITULO **29**

Hidratos de carbono, aminoácidos y proteínas

HIDRATOS DE CARBONO. CLASIFICACION.—Los hidratos de carbono son compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno, en los cuales estos dos últimos elementos se encuentran en la misma proporción que en el agua, circunstancia a la que deben su nombre. Les corresponde, por tanto, la fórmula general $C_n(H_2O)_m$, donde *n* y *m* pueden ser iguales o distintos.

Modernamente reciben el nombre de glúcidos, pues a este grupo pertenecen la mayor parte de los azúcares (glucosa, fructosa, sacarosa) y otros que, si bien carecen de sabor dulce, engendran azúcares cuando se hidrolizan como el almidón y la celulosa. Desde el punto de vista químico son polialcoholes que junto con varias funciones alcohol contienen una función aldehído o cetona. Gran parte de todo lo que se conoce sobre estos compuestos se debe al químico alemán Fisher.

Los hidratos de carbono constituyen el material de partida de todos los compuestos de carbono de los vegetales y animales y su formación está ligada a la fotosíntesis o función clorofílica. El anhídrido carbónico se fija al parecer a la clorofila y después, bajo la acción de la luz solar, se descompone el compuesto que se había formado dejando oxígeno libre, mientras el carbono con el agua forma el hidrato de carbono más sencillo el metanal, que por polimerización produce los hidratos de carbono propiamente dichos de elevado peso molecular. Sin embargo, no ha sido posible aun aislar el producto intermedio metanal. Las reacciones esquemáticamente pueden expresarse del siguiente modo:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H\cdot CHO + O_2$$
$$6\,H\cdot CHO \longrightarrow C_6H_{12}O_6$$
$$n\,C_6H_{12}O_6 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O$$

Actualmente se clasifican en osas y ósidos. Las osas comprenden los hidratos de carbono no hidrolizables, como la glucosa y la levulosa. Los ósidos comprenden aquellos hidratos de carbono que por hidrólisis producen

varias moléculas más sencillas, dividiéndose a su vez en holósidos, cuando todos los productos de la hidrólisis son osas, como la sacarosa y el almidón, y heterósidos, cuando entre los productos de hidrólisis hay, además de osas, otros compuestos de carácter diferente como los taninos. Según la antigua denominación las osas eran los monosacáridos, los holósidos, los polisacáridos, los heterósidos y los glucósidos.

OSAS O MONOSACARIDOS.—Las osas o monosacáridos se clasifican en *aldosas* y *cetosas*, según que junto con las funciones alcohol contengan una función aldehído o una función cetona. Se nombran mediante un prefijo que indica el número de átomos de oxígeno que contiene y la terminación *osa*. Para distinguir las osas de función aldehído de las de función cetona, se antepone al nombre formado, como se ha dicho, el prefijo aldo o ceto respectivamente. A continuación se escriben las fórmulas y nombres de las osas más sencillas:

Aldosas	
Aldobiosa	$CH_2OH—CHO$
Aldotriosa	$CH_3OH—CHOH—CHO$
Aldotetrosa	$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHO$
Aldopentosa	$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$
Aldohexosa	$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$

Cetosas	
Cetotriosa	$CH_2OH—CO—CH_2OH$
Cetotetrosa	$CH_2OH—CHOH—CO—CH_2OH$
Cetopentosa	$CH_2OH—CHOH—CHOH—CO—CH_2OH$
Cetohexosa	$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CO—CH_2OH$

Las osas o monosacáridos son sólidos, cristalinos, inodoros, de sabor dulce, solubles en agua, poco solubles en alcohol y nada en éter.

Desde el punto de vista químico poseen las propiedades propias de las funciones químicas que contienen. Así, pueden citarse entre otras:

1. Por la acción de los reductores suaves, fijan hidrógeno y se convierten en polioles: Las pentosas dan pentoles y las exosas exoles.

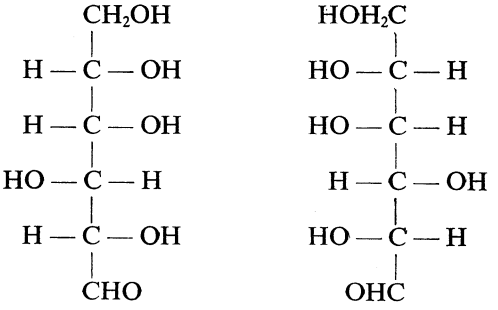
2. Por oxidación cuidadosa, las aldosas pasan a ácidos de igual número de átomos de carbono, mientras que las cetonas rompen su molécula por el grupo —CO— dando ácidos de menor número de átomos de carbono.

3. Tienen carácter reductor todas las aldosas y muchas cetosas, por lo que reducen el líquido de Fehling y depositan plata metálica de la disolución amoniacal de nitrato de plata.

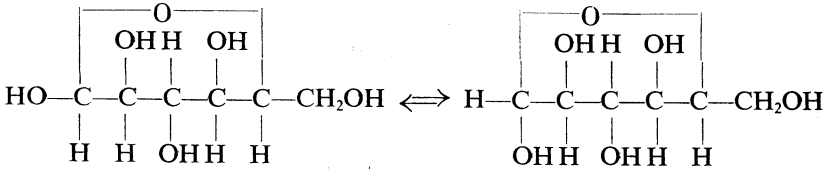
4. Con la fenilhidracina (C_6H_5—NH—NH_2) en solución acética caliente y en exceso, forman precipitados cristalinos insolubles en agua de compuestos que reciben el nombre de osazonas, que permiten caracterizar el monosacárido de que proceden.

ACTIVIDAD OPTICA DE LOS MONOSACARIDOS.—Los monosacáridos contienen átomos de carbono asimétrico, por lo que presentan isomerías estereoquímicas. El número de isómeros de un compuesto con *n* carbonos asimétricos, viene dado por la expresión 2^{n-1}, cada uno de los cuales se presenta en dos formas ópticamente activas, dextrogira y levogira, y otra forma recémica inactiva. Así, por ejemplo, se conocen cuatro aldopentosas de fórmula CH_3OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO en la que hay tres átomos de carbono asimétrico y ocho aldohexosas de fórmula CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO, donde existen cuatro carbonos asimétricos y cada uno de ellos tiene su correspondiente antípoda óptico.

Los isómeros de los distintos monosacáridos se distinguen por sus fórmulas desarrolladas en el espacio, o por sus proyecciones sobre un plano, que es como se hace corrientemente. Así las fórmulas de la glucosa dextrogira y levogira son:



Sin embargo, estas fórmulas no explican el hecho experimental de que existan dos d-glucosas dextrogiras, pero con distinto poder rotatorio, por lo que modernamente Tollens ha propuesto se substituyan las fórmulas abiertas como las indicadas, por otras cerradas, en las que el cierre de la cadena se realiza mediante un átomo de oxígeno que esté unido al carbono que contiene la función hidrato de aldehído por un lado y por otro un carbono de función alcohólica que esté en posición 4 ó 5 con respecto a aquél. De este modo resulta que el carbono en que se asienta la función aldehído o cetona resulta asimétrico, lo que explica la aparición de nuevos isómeros. La d-glucosa da lugar de este modo a dos isómeros que se representan así:



las cuales no son desde luego antípodas ópticos, pero evidentemente tendrán distinto poder rotatorio como así ocurre realmente. Estas dos formas de la glucosa dextrogira, se conocen con los nombres de α-glucosa, que tiene un poder rotatorio que vale $[\alpha]_D = 109{,}6°$ y la β-glucosa cuyo poder rotatorio es $[\alpha]_D = 20{,}5°$. Ambas formas son transformables una en otra, de manera que cuando se disuelven cristales de una de ellas en agua, se transforma parcialmente en la otra, hasta alcanzar un equilibrio, y el poder rotatorio de la disolución, que empieza siendo uno de los indicados, varía al mismo tiempo hasta alcanzar un valor fijo de 52,3° que corresponde a la mezcla de glucosas en la proporción que se alcanza en el equilibrio. El fenómeno de la variación del poder rotatorio de las disoluciones de glucosa y de otras osas se llama *mutarrotación.*

OBTENCION DE OSAS.—Los monosacáridos se preparan generalmente por hidrólisis de los ósidos con ácidos diluidos o por medio de fermentos hidratantes. Resultan también de la oxidación de los polialcoholes y otras veces se obtienen sintéticamente por condensación aldólica (semejante a la citada transformación del metanal en almidón) en presencia de agua de cal o de barita.

GLUCOSA.—La glucosa es la aldoexosa, de fórmula $C_6H_{12}O_6$, y se conoce bajo dos formas, la d-glucosa y la l-glucosa, es decir, una dextrogira y otra levogira. La más importante es la primera, llamada también azúcar de uva, que se encuentra en el jugo de las uvas y en el de otros frutos maduros, así como en la miel y en la sangre y orina de los diabéticos.

La d-glucosa se obtiene por hidrólisis de los polisacáridos por la acción de fermentos hidrolizantes o también bajo la influencia de los ácidos diluidos. Así, la sacarosa (disacárido), bajo la acción de la *invertasa* o por la acción de los ácidos minerales, se convierte en d-glucosa y d-fructosa, y el almidón de patata o de cereales se hidroliza, en presencia de ácido sulfúrico, por la acción del vapor de agua a presión, y se convierte en glucosa. Este procedimiento es el más empleado industrialmente.

Cristaliza de sus disoluciones acuosas con una molécula de agua de cristalización, y los cristales funden primero a 86°, pierden luego el agua de cristalización y finalmente se transforman en caramelo.

La d-glucosa es capaz de fermentar bajo la influencia de la alcoholasa elaborada por el Saccharomyces cerevisae, transformándose en alcohol or-

dinario y gas carbónico, produciéndose también algo de glicerina. Esta capacidad de fermentar no la tiene la l-glucosa. Por la acción de otros fermentos se puede convertir también en ácido láctico o en ácido butírico.

FRUCTOSA.—La fructosa es la cetoexosa de fórmula

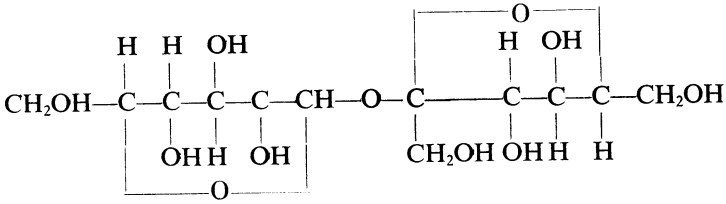
$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2OH$$

La de mayor interés es la d-fructosa o levulosa que constituye el azúcar de frutos.

Se prepara industrialmente por hidrólisis de la sacarosa, de cuyo producto de hidrólisis se precipita la fructosa con cal y se libera luego la fructosa mediante una corriente de anhídrido carbónico.

Cristaliza en cristales algo menos solubles que los de glucosa y fermenta también bajo la influencia de las levaduras, pero más lentamente también que la glucosa.

SACAROSA.—La sacarosa es un disacárido cuya molécula se puede considerar formada por la unión de dos moléculas de exosa con eliminación de una molécula de agua. Su fórmula es $C_{12}H_{22}O_{11}$ y se le atribuye la fórmula desarrollada:



La sacarosa se encuentra acompañando a la glucosa y fructosa en los frutos maduros y se encuentra especialmente abundante en la caña de azúcar (del 10 al 22 %) y en la raíz de la remolacha azucarera (del 7 al 17 %), de las que se extrae industrialmente.

Cristaliza anhidra en grandes cristales conocidos con el nombre de *azúcar cande,* muy soluble en agua, poco solubles en alcohol y nada en éter. Funde a 160° dando una masa transparente llamada caramelo que a temperatura más elevada obscurece por descomponerse parcialmente.

No es reductora, por lo que no reduce el líquido de Fehling ni produce las reacciones típicas de las osas, lo que prueba que en su molécula han desaparecido las funciones aldehído y cetona. Los agentes oxidantes la convierten sucesivamente en ácido sacárico, ácido tartárico y finalmente en ácido oxálico. Con algunas bases produce alcoholatos llamados *sucratos.*

Los ácidos diluidos, especialmente los ácidos minerales, lo mismo que el

fermento *invertasa* producido por ciertas levaduras, hidrolizan la sacarosa, desdoblándola en d-glucosa y d-fructosa; cuya mezcla recibe el nombre de azúcar invertido:

$$\underset{\text{sacarosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

Dicho proceso de hidrólisis o desdoblamiento de la sacarosa recibe el nombre de *inversión del azúcar,* debido a que durante el proceso el poder rotatorio de la disolución pasa de dextrogiro a levogiro.

La causa de la inversión estriba en que mientras la sacarosa tiene poder dextrogiro de 66,5° el azúcar invertido tiene un poder rotatorio levogiro de 39° debido a que el poder levogiro de la *l*-fructosa es superior al poder dextrogiro de la d-glucosa. Esta inversión tiene mucha importancia en análisis, porque permite determinar cuantitativamente la cantidad de sacarosa que contiene una disolución mediante el polarímetro (sacarímetro).

LA INDUSTRIA AZUCARERA.—La industria azucarera en España parte exclusivamente de la remolacha. Primeramente tiene lugar la operación de *extracción del jugo,* para lo cual las remolachas, descabezadas y cortadas en finas rodajas, se someten a la acción del agua a 80° en una batería de *difusores,* y a contracorriente, de forma que el agua ya cargada de azúcar actúe sobre la remolacha nueva, mientras que sobre la remolacha ya casi agotada actúe el agua pura. Así el agua coagula las membranas celulares y disuelve el azúcar.

El jugo azucarado que sale de los difusores, contiene una serie de substancias que lo impurifican, entre los cuales hay ácidos que producirían posteriormente la inversión del azúcar, por lo que es necesario la *purificación del jugo.* Para ello se trata con un exceso de cal, que neutraliza los ácidos y precipita todos aquellos compuestos, pero como en este tratamiento una parte del azúcar se convierte en sucrato cálcico, se dirige a través del líquido una corriente de CO_2 que descompone el sucrato dejando el azúcar libre y que además precipita el exceso de cal como carbonato cálcico. A continuación el líquido se filtra.

El jugo purificado, que suele contener hasta un 10 % de azúcar, se concentra al vacío en aparatos especiales hasta consistencia de jarabe, con un 50-55 % de azúcar, y se lleva a unos depósitos donde al enfriarse cristaliza, separándose los cristales por centrifugación. El líquido restante se concentra de nuevo para conseguir, tras nueva purificación, una nueva cantidad de azúcar, pero después de dos cristalizaciones el azúcar que queda en las aguas madres no puede cristalizar porque éstas contienen muchas impurezas.

Este líquido resultante recibe el nombre de melazas, y de ellas se puede recuperar todavía una parte de azúcar por procedimientos especiales, y el resto se emplea para la fabricación de alcohol, por fermentación.

La remolacha ya agotada, una vez seca y prensada, se destina para forraje de gran poder alimenticio.

ALMIDON.—El almidón es un polisacárido que como todos ellos puede considerarse constituido por una serie de moléculas de osas unidas mediante la eliminación de otras tantas moléculas de agua. Su fórmula es $(C_6H_{10}O_5)_n$, donde n es desconocido.

Se encuentra como substancia de reserva en semillas, tubérculos, etc., formando granos constituidos por capas concéntricas de diferente forma según su procedencia, por lo que puede reconocerse su origen con el microscopio.

Casi todo el almidón del comercio procede de la patata o boniato. Para su extracción se trituran aquellas primeras materias para desgarrar las células que contienen el almidón, y la papilla resultante se somete sobre finas telas metálicas de cobre a la acción de un chorro de agua que arrastra el almidón. Luego el almidón se separa por sedimentación y decantación y se seca.

El almidón no es soluble en agua, pero con el agua caliente sus granos se hinchan y sueldan formándose un líquido opalino donde el almidón se encuentra en estado coloidal, el cual por enfriamiento produce una masa conocida con el nombre de *engrudo de almidón.* Cuando se hierve con agua se solubiliza, transformándose en *almidón soluble,* debido a una hidrólisis parcial.

El almidón no reduce el líquido de Fehling ni produce las reacciones propias de los grupos aldehídos o cetónicos. El iodo, en presencia de ioduro potásico, le colorea de azul, color que desaparece por el calor y reaparece por enfriamiento, siendo éste su mejor reactivo.

Los ácidos diluidos, por ebullición prolongada, lo hidrolizan formando d-glucosa y el fermento de la malta o amilasa, que se encuentra también en el páncreas y en la saliva de los animales y en las semillas en germinación, transforma el almidón en maltosa. La maltosa es ya un disacárido que se transforma por la acción de otros fermentos en glucosa fermentable, siendo este proceso el empleado para transformar el almidón en alcohol etílico.

CELULOSA.—La celulosa responde a la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n es desconocido, pero sin duda es muy elevado porque la celulosa es, sin duda, el hidrato de carbono más complejo. Constituye una parte principal de los vegetales, pues, junto con otras substancias, como la lignina, forma las paredes celulares. El algodón, lo mismo que las fibras del cáñamo y del lino, están formados casi exclusivamente por celulosa, de donde se puede obtener pura por sucesivos tratamientos con ácidos, álcalis y lavados con agua y alcohol.

Es amorfa, blanca, insípida e inodora, insoluble en agua y soluble en

disolución de cloruro de cinc y en la disolución amoniacal de hidróxido cúprico (reactivo de Sshweitzer), de cuya disolución precipita en forma gelatinosa por adición de un ácido o sal. La disolución en estos reactivos se debe a su hidrólisis que la convierte en hidrocelulosa. Por ebullición prolongada con ácido sulfúrico diluido se hidroliza totalmente dando d-glucosa.

Se obtiene de la madera de abeto y álamo, de la paja, esparto, yute, etc., y se emplea en grandes cantidades para la fabricación de seda artificial, papel, pólvora sin humo, y colodión.

LA INDUSTRIA DE LA CELULOSA Y LAS INDUSTRIAS DERIVADAS.—La celulosa se obtiene industrialmente de la madera, para lo cual los troncos se cortan en pequeños trozos que se someten a la acción bajo presión de una mezcla de hidróxido y sulfuro sódico o bien de una disolución de bisulfito sódico, con lo cual se disuelve la lignina y demás substancias, quedando libre la celulosa más o menos pura, que luego se desmenuza, lava y blanquea en tinas holandesas. Finalmente la pasta se deseca en máquinas continuas de donde sale en forma de cartón y se corta en láminas rectangulares que emplean las industrias derivadas.

Para la obtención de la *seda artificial a la viscosa,* que es la más corriente, se trata de celulosa por lejía cáustica al 17 % que la transforma en celulosa sódica, la cual una vez escurrida es tratada con sulfuro de carbono con el que produce un compuesto llamado *xantogenato de celulosa,* el cual da con el agua una disolución de gran viscosidad que recibe el nombre de *viscosa.* La viscosa es conducida a presión por tubos hasta unas toberas de salida, cuyo diámetro es inferior a 0,1 mm. y recibida en un baño ácido donde el hilo solidifica a medida que va saliendo, y una vez lavado y seco constituye la seda artificial a la viscosa.

Si en lugar de hacer salir la viscosa por toberas finísimas se hacer salir por una rendija finísima también, la viscosa sale en forma de lámina sumamente delgada y, recogida igualmente en un baño ácido, solidifica, constituyendo después de lavada y seca *el papel de celofán.*

Cuando se trata la celulosa (en el laboratorio se puede hacer con algodón) por una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico, se obtienen los ésteres nítricos de la celulosa al esterificarse los grupos OH de la celulosa con el ácido nítrico. Estos constituyen el *algodón pólvora* más o menos explosivo según el grado de nitración alcanzado. El algodón pólvora húmedo se comprime fuertemente y forma una masa compacta que se puede cortar y golpear sin peligro, pero que explota con gran violencia por la acción del fulminato de mercurio.

La industria que más celulosa consume es la industria del papel. Este está formado por fibras de celulosa entrecruzadas con adición de un aglutinante.

La celulosa desmenuzada se trata con lejías decolorantes en pilas holandesas donde al propio tiempo la celulosa es reducida a fibrillas por la

acción de un rodillo giratorio provisto de cuchillas. En las holandesas se añade también el material de relleno deseado, para que el papel adquiera luego mayor blancura y suavidad, al mismo tiempo que se hace susceptible de adquirir brillo, y eventualmente las materias colorantes que den al papel el color deseado. El encolado se practica añadiendo a la pasta de papel jabón de colofonia y alumbre, con lo cual se depositan sobre las fibrillas pequeñísimas partículas de resina y de hidróxido de aluminio. Este encolado tiene por misión impedir que la tinta se corra sobre el papel.

Obtenida la pasta, coloreada y encolada, se le añade gran cantidad de agua formando la lechada de pasta que se vierte sobre támices sin fin, formando una capa de poco espesor. El agua es absorbida por debajo del tamiz y posteriormente se hace pasar la tira de papel continuo entre rodillos que terminan de expulsar el agua. Otros rodillos calientes lo terminan de secar y otros, finalmente, lo satinan. A la salida de la máquina se arrolla el papel o se corta en láminas.

AMINOACIDOS.—Los aminoácidos se caracterizan por tener en su molécula la función amina junto con la función ácido. Se nombran con el nombre del ácido precedido del prefijo amina, o bien por nombres arbitrarios.

Son componentes de las proteínas de los que se obtienen muchas veces por hidrólisis mediante ácidos minerales o fermentos.

Se obtienen introduciendo el grupo amino en la molécula del ácido correspondiente. Así, tratando los ácidos halogenados por amoníaco:

$$R—CHCl—COOH + 2\,NH_3 \longrightarrow R—CH\cdot NH_2—COOH + ClNH_4$$

Los aminoácidos se comportan como ácidos débiles frente a las bases y como bases débiles frente a los ácidos, es decir, que presentan carácter anfótero, formándose en ambos casos sales. Este carácter se debe a la existencia en la misma molécula de las funciones ácido y amina, cuyas propiedades se conservan, si bien atenuadas.

Los aminoácidos reaccionan entre sí formando polipéptidos, en los que se han unido el grupo —COOH de uno con el $—NH_2$ de otro, dando lugar a la función amida.

Los más importantes son los α-aminoácidos, que son los que tienen el grupo amino en el carbón contiguo al grupo carboxilo. Los más importantes entre éstos por formar parte de las proteínas son:

$CH_2—NH_2—COOH$
glicocola

$CH_3—CHNH_2—COOH$
alanina

$C_6H_5—CH_2—CHNH_2—COOH$
fenilalanina

$HOOC—CH_2—CH_2—CHNH_2—COOH$
ácido glutámico

PROTEINAS.—Las proteínas, también llamadas *materias albuminoideas,* son substancias sumamente complejas que constituyen la materia fundamental de los seres vivos, puesto que forman el componente principal de las células vegetales y animales. Su peso molecular enorme (en la hemocianina alcanza el valor de 842.000) da una idea de su complicada estructura.

Los vegetales los forman a partir de substancias inorgánicas mediante una serie de procesos endotérmicos realizados a expensas de la energía solar, mientras que los animales los toman de los vegetales de que se alimentan y mediante procesos exotérmicos que comprenden oxidaciones e hidrólisis, los descomponen en compuestos sencillos, a partir de los cuales elaboran las proteínas específicas de su organismo.

Las proteínas contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno y frecuentemente azufre y algunas fósforo. Su composición por término medio es la siguiente:

Carbono	50 -55 %
Hidrógeno	6'5-7'3 %
Nitrógeno	15 -18 %
Oxígeno	21 -24 %
Azufre	0'25 %

CONSTITUCION Y CLASIFICACION DE LAS PROTEINAS.—Su constitución se ha llegado a conocer estudiando los productos de su desdoblamiento por hidrólisis bajo la acción de los ácidos diluidos. Entre los productos de desdoblamiento de las proteínas se encuentran:

a) *Aminoácidos monobásicos.* Como indica su nombre se trata de cuerpos que contienen la función amina y ácido, de los cuales el más sencillo es la glicocola, de fórmula $NH_2—CH_2—COOH$.

b) *Aminoácidos bibásicos,* que contienen una función amina y dos funciones ácido, como el ácido aspártico:

$$HOOC — CH_2 — \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} — COOH$$

c) *Oxiaminoácidos,* que contienen la función alcohol, ácido y amina, como la serina:

$$CH_2OH — \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} — COOH$$

d) *Aminoácidos con dos o más funciones* amina como la ornitina:

$$NH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

Naturalmente estas substancias no se encuentran en todas los proteínas y con arreglo a los productos que cada una contiene se han clasificado como sigue:

- Proteínas ...
  - Proteínas propiamente dichas ... ...
    - Albúminas
    - Globulinas
    - Gliadinas
    - Histonas
    - Protaminas
    - Glutelinas
    - Escleroproteínas
  - Proteidos ... ...
    - Fosfoproteidos
    - Cromoproteidos
    - Glicoproteidos
    - Nucleoproteidos

Las proteínas propiamente dichas producen por hidrólisis únicamente aminoácidos, mientras que los proteidos proporcionan también otro compuesto de naturaleza distinta que se llama grupo prostético. El grupo prostético de los *fosfoproteidos* es el ácido fosfórico, en los *cromoproteidos,* una materia colorante como la hemoglobina u otros, en los *glicoproteidos* un hidrato de carbono y en los *nucleoproteidos,* el ácido nucleínico.

PROPIEDADES DE LAS PROTEINAS.—Las proteínas son substancias sólidas y amorfas. Unas, como las albúminas, se disuelven en agua formando disoluciones coloidales; otras, como las globulinas, se disuelven en presencia de sal común, y otras finalmente son completamente insolubles.

Las proteínas solubles se disocian dando iones hidrógeno e iones oxidrilo, lo que quiere decir que tienen carácter anfótero. Las disoluciones coloidales de las proteínas coagulan y precipitan por la acción de diversos reactivos, pero mientras que frente a unos precipitantes, como el alcohol diluido y el ácido acético, la precipitación es reversible y el gel puede volver a pasar al estado de sol, con otros es irreversible, como sucede con el alcohol concentrado, o ácidos minerales (NO_3H) y cuando se hierven añadiendo previamente un poco de ácido acético y cloruro sódico. De este modo se investiga la albúmina en la orina, de donde precipita por ebullición con unas gotas de ácido acético.

Las proteínas se hidrolizan por la acción de los ácidos y álcalis diluidos, llegando a producir aminoácidos a través de substancias intermedias, menos complicadas que las proteínas y más que los aminoácidos. Cuando

la hidrólisis tiene lugar por la acción de los fermentos (proteasas), el resultado final depende de la naturaleza del fermento. Así, la pepsina del estómago actúa en medio ligeramente ácido y desdobla las proteínas hasta la formación de polipéptidos. La tripsina del páncreas actúa en medio débilmente alcalino y desdobla las proteínas y los polipéptidos hasta aminoácidos.

RECONOCIMIENTO DE LAS PROTEINAS.—El reconocimiento de las proteínas se realiza mediante ciertas reacciones que son características de algunos grupos que contienen en su molécula, de modo que cada proteína dará las reacciones propias de los grupos atómicos que contiene. Entre las reacciones más características pueden citarse:

a) *Reacción del biuret.*—Esta reacción es propia de las proteínas que contienen enlaces —CO—NH—, y se efectúa tratando la disolución alcalina de proteína con unas gotas de disolución diluida de sulfato de cobre, que da lugar a una coloración violeta.

b) *Reacción xantoproteica.*—Esta reacción es característica de las proteínas que contienen anillos aromáticos. Se realiza tratando la proteína con ácido nítrico concentrado, con lo cual se colorean de amarillo que vira a anaranjado cuando se añade un poco de amoníaco. Esta es la razón por la que cuando se toca el ácido nítrico concentrado con los dedos, éstos se tiñen de amarillo.

c) *Reacción de la cistina.*—Es propia de las proteínas sulfuradas. Hirviendo las disoluciones de proteínas con sosa cáustica, forman sulfuros, produciéndose un precipitado negro cuando se añade acetato de plomo.

d) *Reacción de Millón.*—Las proteínas tratadas con una solución nítrica de nitrato mercúrico, conteniendo un poco de ácido nitroso, dan precipitado rojo.

CARACATERES PARTICULARES DE ALGUNAS PROTEINAS.—Además de las propiedades generales de las proteínas, de las que hemos estudiado las más salientes, cada grupo se caracteriza por otras propiedades particulares, cuyo estudio detallado sería largo. A continuación vamos a citar algunas propiedades particulares de los grupos de proteínas más importantes.

ALBÚMINAS.—Las albúminas son neutras y solubles en agua, de cuyas disoluciones se precipitan por las disoluciones salinas únicamente cuando se emplean en concentraciones próximas a la saturación. Contienen azufre. Entre ellas pueden citarse la albúmina de los huevos, de la leche (lactoalbúmina), de los músculos y las albúminas vegetales.

GLOBULINAS.—Las globulinas son insolubles en agua y de carácter débilmente ácido. Se disuelven en los ácidos y álcalis y se precipitan de sus

disoluciones por las disoluciones concentradas de los electrolitos. Pertenecen a este grupo el fibrinógeno del plasma sanguíneo, la globulina de los huevos, la de la leche (lactoglobulina), las de los músculos y las globulinas vegetales.

ESCLEROPROTEÍNAS.—Son insolubles en agua, ácidos, bases y soluciones salinas. Forman parte generalmente de los órganos de protección de animales y de su armazón (epidermis y esqueleto). A ellas pertenecen las queratinas y los colágenos.

LAS QUERATINAS.—Forman parte de las uñas, cuernos, pelos, etc. Son ricas en azufre.

LOS COLÁGENOS.—Forman parte de los tejidos conjuntivo, cartilaginoso y óseo, y son ricos en nitrógeno. Cuando se hierven con agua durante mucho tiempo forman la cola o gelatina.

Entre los proteidos citaremos:

FOSFOPROTEIDOS.—Se caracterizan porque por hidrólisis separan ácido fosfórico. Son insolubles en agua y tienen carácter débilmente ácido, por lo que se disuelven en los álcalis. A este grupo pertenece la caseína de la leche y la vitelina de la yema de huevo.

CROMOPROTEIDOS.—Contienen como grupo prostético un colorante de donde reciben su nombre. A este grupo pertenece la hemoglobina de la sangre de los vertebrados, donde tiene la misión de transportar el oxígeno del aire a los tejidos por medio de la sangre. Efectivamente, la hemoglobina con el oxígeno forma un compuesto llamado oxihemoglobina que al llegar a los tejidos, donde la presión del oxígeno es muy pequeña, se descompone cediendo oxígeno, y la hemoglobina vuelve a los pulmones para recomenzar el ciclo.

CAPITULO 30

Macromoléculas

MACROMOLECULAS.—En Química Orgánica es frecuente encontrar moléculas formadas por numerosos átomos y por consiguiente con elevado peso molecular, como ocurre con la celulosa, el almidón, las albúminas, etc. Tales moléculas reciben el nombre de moléculas gigantes o macromoléculas. Hoy día se conocen macromoléculas de hasta un millón de átomos y cuyo peso molecular pasa de 5.000.000, las cuales alcanzan un tamaño tal que pueden verse con ayuda del microscopio electrónico o hipermicroscopio.

Naturalmente no existe un límite preciso en lo que se refiere al tamaño, entre las moléculas ordinarias y las macromoléculas. Generalmente no se consideran macromoléculas aquellas cuyo peso molecular se puede determinar por procedimientos corrientes (crioscopia y ebulloscopia) y se reserva este nombre para las moléculas constituidas por más de 1.000 átomos y peso molecular superior a 5.000, que sólo se puede determinar por procedimientos especiales relacionados con la viscosidad de sus disoluciones

Las macromoléculas no son esencialmente distintas de las moléculas corrientes ni la química de las macromoléculas se rige por distintos principios y leyes que la de las moléculas ordinarias. Sin embargo, su enorme tamaño les imprime ciertos caracteres especiales, particularmente carácter coloidal, puesto que dicho tamaño las sitúa dentro de los límites de las micelas coloidales, y por ello, al disolverse disgregándose la substancia sólida en moléculas independientes, cada molécula es en sí misma una micela o partícula coloidal.

Según la forma de las macromoléculas sea redondeada o alargada, reciben los nombres de esferocoloides o estreptocoloides y según su longitud, los segundos reciben los nombres de hemicoloides, mesocoloides y eucoloides según estén comprendidos entre 50 y 250 Å, entre 250 y 2.500 Å o sean mayores de 2.500 Å, respectivamente.

Las substancias formadas por macromoléculas tienen considerable interés, unas porque, como las proteínas, el almidón, la celulosa, etc., forman

parte esencial de los seres vivos y son asiento de importantes procesos vitales y otras porque constituyen materias de tanto interés industrial y comercial como los plásticos (plexiglás, polivinilos, bakelitas, etc.), cauchos artificiales y otras.

De lo que antecede se deduce que ciertas macromoléculas se encuentran en tal estado de la Naturaleza, mientras otras son obtenidas artificialmente. La obtención artificial de macromoléculas se consigue partiendo de productos de peso molecular corriente cuyas moléculas se asocian formando moléculas mucho mayores mediante reacciones encadenadas. Esto se realiza por dos procedimientos diferentes que reciben los nombres de condensación y polimerización.

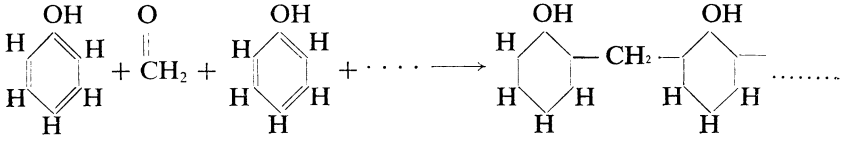
FORMACION DE MACROMOLECULAS POR CONDENSACION.—Se llama condensación la unión de dos o más moléculas iguales o diferentes con eliminación de agua u otras substancias sencillas.

Es ejemplo de condensación, la unión de un ácido con un alcohol con eliminación de agua y formación de un éster (esterificación) aunque en este caso no se forman macromoléculas, y también la unión de varias moléculas de glucosa para formar almidón también con eliminación de agua.

Cuando las substancias que van a reaccionar no contienen más que un grupo funcional, es decir, un solo punto de reacción, sólo se puede conseguir la unión de dos moléculas, porque la molécula resultante de la condensación no puede entrar de nuevo en reacción. Este es el caso de la esterificación. Cuando por el contrario se condensan moléculas que contienen varios grupos funcionales capaces de reaccionar, es decir, cuando las moléculas tienen varios puntos de reacción, se obtienen productos de elevado peso molecular, debido a que el producto formado por la condensación de dos moléculas, posee todavía grupos funcionales que le permiten todavía tomar parte en nuevas reacciones. De todos modos para que la reacción transcurra de este modo, es necesario impedir la formación de anillos que impidan la posterior capacidad de condensación.

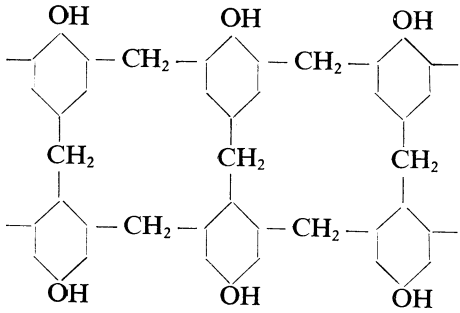
Entre los casos más interesantes de condensación múltiple pueden citarse la obtención de resinas fenol-formol, urea-formol, resinas poliésteres y resinas poliamídicas.

RESINAS FENOL-FORMOL.—La condensación del fenol con el formol o metanal se consigue a temperatura elevada en medio ácido, obteniéndose productos llamados novolacas:



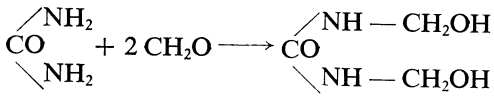
Estas novolacas permiten la adición de cargas diversas, dando lugar a diferentes productos de mucho interés comercial.

Cuando las novolacas se calientan en presencia de un catalizador adecuado y con las cantidades necesarias de formaldehído para que aparezcan más grupos $-CH_2-$, se transforman en un material plástico duro, insoluble e infusible debido a la formación de enlaces transversales entre cadenas lineales adyacentes, dando origen a moléculas tridimensionales.

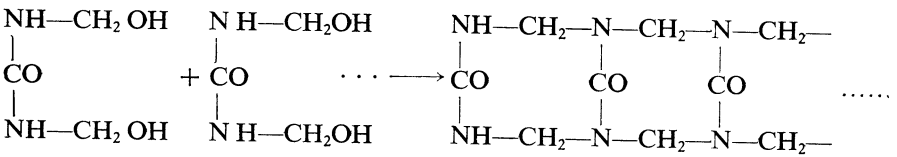


En la fabricación de objetos con este tipo de plásticos, suelen moldearse inicialmente los objetos dándoles la forma del objeto acabado, colocando los ingredientes sin terminar de polimerizar en el molde correspondiente y calentando luego hasta polimerización completa y endurecimiento. Estos plásticos reciben el nombre de termoendurecidos. A ellos pertenecen las baquelitas y otros.

RESINAS UREA-FORMOL.—La condensación de la urea con el formaldehído se realiza en medio alcalino formándose la dimetilourea:



la cual sigue condensándose por el calor formando moléculas tridimensionales insolubles:



Este tipo de resinas tiene la ventaja sobre las resinas fenólicas de ser incoloras y transparentes, por lo que son muy apreciadas.

Una de las aplicaciones más importantes de estas resinas es el acabado de ciertos tejidos para hacerlos inarrugables, para lo cual se impregna éste con la dimetilourea y después se calienta el tejido, con lo que el polímero tridimensional se produce en el interior de la fibra.

RESINAS POLIESTERES.—Los productos de la condensación de los poliácidos con los polialcoholes reciben el nombre de gliptales. Las materias primas para este tipo de condensación pueden ser muy variadas, por lo que también se obtienen resinas muy diversas. Un ejemplo lo constituye la condensación del etilenglicol con el ácido butanodioico:

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + H\,OOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + \cdots \longrightarrow$$

$$HO{-}\left[\begin{array}{c} CH_2{-}CH_2{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O \end{array}\right]_n{-}CH_2\ldots\ldots$$

donde la unidad estructural se ha encerrado entre corchetes, o el etilentlicol con el ácido tereftálico, que produce el llamado dacron

$$HOOC{-}C_6H_4{-}COO\,H + HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC{-}C_6H_4{-}COO{-}CH_2{-}CH_2{-}OOC{-}C_6H_4{-}COO{-}CH_2\ldots\ldots$$

RESINAS POLIAMIDICAS.—Estas resinas resultan de la condensación de los poliácidos con las poliaminas. Así el nylon se obtiene calentando cantidades equimoleculares de ácido adípico ($HOOC-(CH_2)_4-COOH$) y hexametilendiamida $H_2N(CH_2)_6NH_2$, substancias que se condensan con eliminación de agua:

$$HOOC{-}(CH_2)_4{\cdot}CO\,OH + H_2N{\cdot}(CH_2)_6{\cdot}NH_2 + \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC{-}(CH_2)_4{-}CONH{-}(CH_2)_6{-}NH{\cdot}CO{\cdot}(CH_2)_4{-}CO\ldots\ldots$$

La condensación se realiza en atmósfera de nitrógeno a 280° y el producto fundido se hace pasar a presión a través de hileras muy finas, para dar fibras de sección determinada.

El nylon es muy elástico y muy resistente a la rotura, cuyas propiedades le hacen muy adecuado para la fabricación de tejidos, puesto que también admite tinte. Obtenido en hilos más gruesos sirve para fabricar cuerdas, cepillos, etc.

FORMACION DE MACROMOLECULAS POR POLIMERIZACION.—Se llama polimerización a la unión de varias moléculas iguales para dar lugar a una molécula mayor, cuyo peso molecular es múltiplo de la primitiva. Los casos de polimerización son frecuentes en Química Orgánica. Así el benceno se obtiene por polimerización del acetileno:

$$3\,C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

y el etanal se polimeriza dando lugar al paraldehído y al metaldehído, según se reúnen dos o tres moléculas de etanal. Pero en estos casos, los polímeros no constituyen macromoléculas.

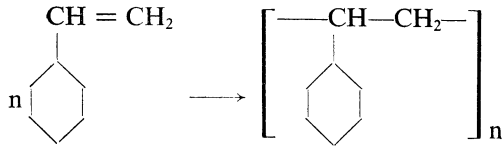
Las substancias que se polimerizan son, en general, substancias que contienen dobles o triples enlaces entre átomos de carbono, o bien dobles enlaces entre átomos de carbono y otros de oxígeno, azufre, nitrógeno, etc., donde la unión de unas moléculas con otras se debe a la rotura de los enlaces dobles y la unión de los átomos mediante los enlaces que quedan libres de ese modo.

POLIETILENO Y POLIESTIRENO.—Uno de los procesos más sencillos de polimerización es la fabricación del politeno por polimerización del etileno, realizada a unas 1.000 atmósferas de presión, o bien, modernamente, a presión normal en presencia de catalizadores adecuados:

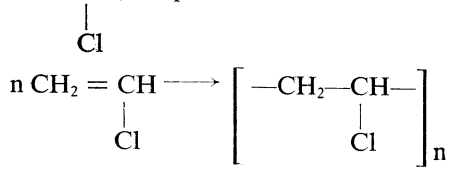
$$n\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow (—CH_2—CH_2—)_n$$

El politeno es un sólido duro que alcanza un peso molecular de hasta 20.000. Es bastante inatacable y se emplea para fabricación de tubos, botellas y otros objetos y también para el aislamiento de cables eléctricos, etc.

También los derivados del estireno pueden polimerizarse de igual forma. Así, el mismo estireno produce el poliestireno, plástico transparente moldeable a 170 grados:

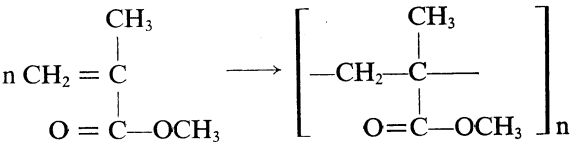


RESINAS DE POLIVINILO.—También son muy importantes, desde el punto de vista comercial e industrial, los plásticos polivinílicos. Así, el cloruro de vinilo ($CH_2 = CH$, con Cl) se polimeriza dando el cloruro de polivinilo:



También se obtiene un copolímero muy interesante, con el que pueden obtenerse fibras para tejidos, polimerizando conjuntamente el cloruro de vinilo con acetato de vinilo.

RESINAS ACRILICAS.—Por polimerización de ésteres acrílicos se obtienen una serie de substancias plásticas de gran importancia. La más importante es el plexiglás, que se obtiene por polimerización del metacrilato de metilo:



Esta polimerización se obtiene a 70° en presencia de catalizadores. Se emplea en la fabricación de objetos diversos debido a su resistencia a los agentes químicos y mecánicos, así como por su transparencia y la facilidad con que se le puede dar color. Se emplea también para el acabado de tejidos, que presentan de este modo una mayor resistencia a la abrasión.

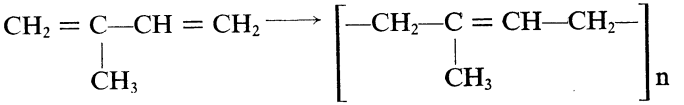
Se conoce un copolímero del acrilato de metilo y del metacrilato de metilo (acriloid) que forma disoluciones viscosas con algunos disolventes que se usan como adhesivos.

CAUCHO. ELASTOMEROS.—El caucho es un producto industrial de enorme importancia debido, principalmente, a su elasticidad, el cual se emplea en cantidades enormes para la fabricación de los más diversos objetos, sobre todo neumáticos. Se obtiene del "látex" de diferentes árboles tropicales.

Para la separación del caucho del jugo lactífero o látex (que es realmente una suspensión de caucho en agua) se coagula éste, adicionándole ácido acético, o bien se deja secar en capas de poco espesor.

El caucho natural reblandece al calentarse y con el tiempo va endureciendo y pierde su elasticidad, haciéndose quebradizo. Puede conservarse, en cambio, su elasticidad mediante la vulcanización, que consiste en la incorporación de azufre al caucho.

El caucho es, químicamente, un polímero del metilbutadieno o isopreno:



y durante el proceso de vulcanización los dobles enlaces se abren y el azufre une entre sí cadenas lineales, formando compuestos tridimensionales.

El valor industrial del caucho y su creciente demanda ha dado lugar a una serie de ensayos, con éxito, para la obtención de caucho artificial. Se han encontrado, efectivamente, procedimientos para lograr la polimerización del isopreno y de sus homólogos superiores e inferiores. La polimeri-

zación del butadieno en presencia de sodio conduce a un producto de propiedades que aún superan al caucho natural llamado *buna*:

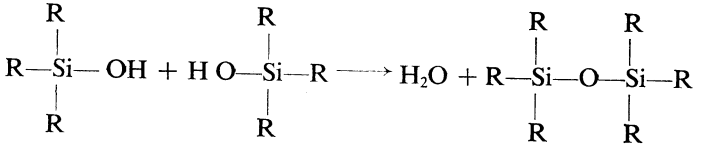
$$n\,CH_2 = CH{-}CH = CH_2 \longrightarrow [{-}CH_2{-}CH = CH{-}CH_2{-}]_n$$

También la polimerización del 2-clorobutadieno o cloropreno conduce a un producto semejante al caucho natural.

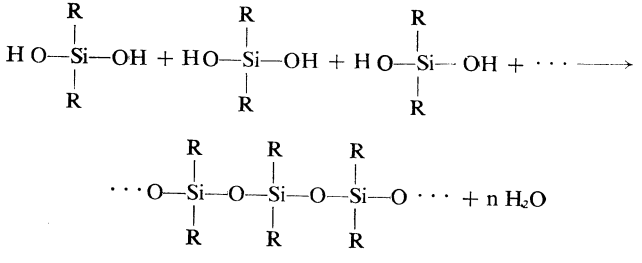
$$n\,CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH = CH_2 \longrightarrow \left[{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH{-}CH_2{-}\right]_n$$

SILICONAS.—Las siliconas son compuestos orgánicos de silicio que modernamente han alcanzado extraordinaria importancia. Proceden de la condensación de silanoles ($R_3 \cdot SiOH$), silanodioles ($R_2 \cdot Si(OH)_2$) o silanotrioles ($R \cdot Si(OH)_3$).

Los silanoles producen por condensación los disiloxanos, en los que se han unido dos moléculas de silanol con eliminación de una molécula de agua:



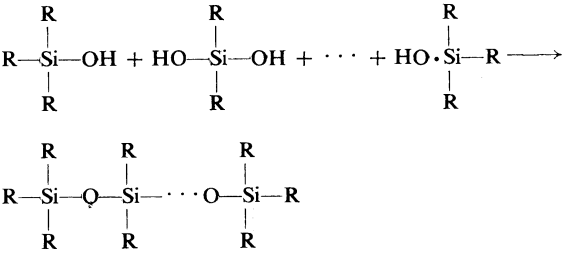
Pero la condensación de los silanodioles da lugar a la formación de polisiloxanos, con cadenas muy largas formadas por numerosas moléculas de silanodiol:



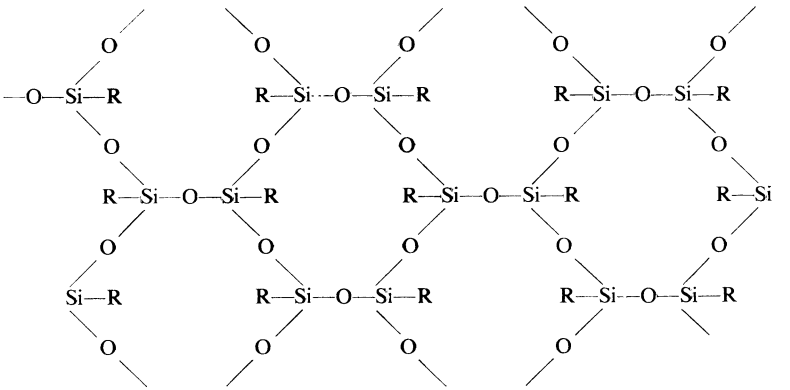
Como las fórmulas de estos compuestos vendrían a ser $(R_2{-}SiO)_n$ semejantes a las cetonas, donde se ha substituido el átomo de carbono por el de silicio, fueron denominados genéricamente siliconas (de silicocetonas).

Añadiendo, antes de la condensación, al silanodiol la cantidad conveniente de silanol, se puede limitar la longitud de las cadenas de los polisi-

loxanos formados, ya que los silanoles ocupan los extremos de la cadena impidiendo su crecimiento:



También la condensación de los silanotrioles conduce a la formación de macromoléculas de estructura laminar de composición $R_2Si_2O_3$:



Utilizando mezclas adecuadas de silanoles, silanodioles y silanotrioles se pueden fabricar siliconas cuyas propiedades se fijan previamente, y que van desde líquidos volátiles, aceites, resinas, etc., hasta productos semejantes al caucho y cuya estabilidad térmica y frente a los agentes químicos les dan muchas interesantes aplicaciones. Así, hay aceites de engrase a base de siliconas cuya viscosidad no cambia con la temperatura ni se alteran por su uso a temperatura elevada; lacas aislantes para barnizar conductores metálicos; lacas que se emplean como base para pinturas protectoras, cauchos que se mantienen elásticos desde —55° hasta +200° C, etc.

INDICE

INDICE

Págs.

CAPÍTULO I

TEORIA ATOMICO-MOLECULAR.—Materia: Sus propiedades generales. Estados físicos de la materia. Sistemas homogéneos y heterogéneos. Mezclas y cuerpos puros. Cuerpos simples y compuestos. Leyes ponderales y volumétricas de las combinaciones. Teoría atómico-molecular de Dalton: Atomos y moléculas. Hipótesis de Avogadro. Símbolos y fórmulas. Pesos atómicos y moleculares: Atomo gramo y molécula gramo. Volumen molecular. Número de Avogadro. Peso equivalente de un elemento. Noción de valencia química 5

CAPÍTULO II

ESTADOS DE LA MATERIA (I).—Variables y funciones de estado. Ecuación de estado. Ley de Boyle y Mariotte. Dilatación de los gases: Leyes de Gay-Lussac. Escala absoluta de temperaturas. Ecuación de Clapeyron. Teoría cinética de los gases: Interpretación de la presión y de la temperatura. Difusión gaseosa: Justificación cinética de la ley de Graham. Ecuación de estado de los gases reales: Ecuación de Van der Waals 14

CAPÍTULO III

ESTADOS DE LA MATERIA (II).—Cuerpos cristalizados. Difracción de los rayos X por los cristales. Fusión y solidificación. Fusión franca y fusión pastosa: Estado vítreo. Sublimación: Presión de vapor de los cristales. Propiedades de los líquidos: Tensión superficial. Vaporización: Interpretación cinética. Presión de vapor de los líquidos. Viscosidad 25

CAPÍTULO IV

PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES.—Sistemas dispersos. Disoluciones: sus clases. Concentración de las disoluciones: Forma de expresarla. Disoluciones de sólidos en líquidos: Curvas de solubilidad. Presión de vapor de las disoluciones: Ley de Raoult. Crioscopia y ebulloscopia. Osmosis y presión osmótica. Presión osmótica de las disoluciones: Leyes de la presión osmótica. Teoría cinética de las disoluciones y explicación cinética de la presión osmótica. Disoluciones de un gas en un líquido. Disoluciones de un líquido en otro. Disoluciones de gases en gases: Ley de Dalton. Estado coloidal: Obtención de disoluciones coloidales. Propiedades que dependen del tamaño de las micelas. Gelificación y peptización de coloides 36

CAPÍTULO V

ESTRUCTURA DEL ATOMO (I).—La electricidad como componente de la materia: Carga elemental. Descarga eléctrica en gases: Iones. Rayos catódicos y rayos canales: El electrón y el protón. Rayos X; sus propiedades. Ley de Mosseley. Fenómenos radiactivos. Radiaciones de los cuerpos radiactivos: Rayos α, β y γ. Detección de las radiaciones: Cámara de Wilson y contador Geiger. Transmutaciones radiactivas: Leyes de Soddy y Fajans. Cinética de la desintegración: Período y vida media 50

Págs.

CAPÍTULO VI

ESTRUCTURA DEL ATOMO (II).—El átomo nuclear de Rutherford. Teoría de los cuantos de M. Planck. Espectros atómicos: Espectro del hidrógeno. El modelo atómico de Bohr. Perfeccionamientos de la teoría de Bohr por Sommerfeld. Los cuatro números cuánticos: Principio de exclusión de Pauli. La mecánica ondulatoria: Justificación de las órbitas estacionarias de Bohr. El electrón en la mecánica ondulatoria 62

CAPÍTULO VII

CLASIFICACION PERIODICA DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS.—Los primeros intentos de clasificación de los elementos químicos: Clasificación de Lothar Mayer y Mendelejef. Sistema periódico reducido. Sistema periódico completo. El sistema periódico de Werner. Configuraciones electrónicas y propiedades químicas. Número de electrones en los distintos niveles cuánticos. Configuraciones electrónicas de los elementos: Orbitales. Las configuraciones electrónicas y el sistema periódico. Propiedades periódicas de los elementos. Radios iónicos. Potenciales de ionización. Electronegatividades de los elementos químicos 76

CAPÍTULO VIII

EL ENLACE IONICO.—Teoría electrónica de la valencia. Enlace iónico o electrovalente. Red cristalina iónica. Número de coordinación de un cristal. Distintos tipos de redes cristalinas. Energía reticular de los cristales 97

CAPÍTULO IX

EL ENLACE COVALENTE.—El enlace homopolar o covalente según Lewis. Teoría del enlace covalente de Heitler y London. El enlace covalente según la Mecánica Ondulatoria: Método de las orbitales moleculares. Método de los enlaces localizados o teoría de Pauling y Slater. Hibridación de orbitales. La resonancia en los enlaces covalentes. Carácter iónico parcial de los enlaces covalentes. Cristales atómicos o moléculas gigantes 105

CAPÍTULO X

ELEMENTOS QUIMICOS NO METALICOS (I).—El hidrógeno. Isótopos del hidrógeno. Hidrógeno molecular y atómico. Obtención y aplicaciones del hidrógeno. Hidruros. Enlaces por puente de hidrógeno. Halógenos: Variación de las propiedades en el grupo. Propiedades de los halógenos. Obtención y aplicaciones de los halógenos 115

CAPÍTULO XI

ELEMENTOS QUIMICOS NO METALICOS (II).—Elementos nitrogenoideos. Nitrógeno. Obtención y aplicaciones del nitrógeno. Fósforo. Elementos anfígenos. Oxígeno. Ozono. Obtención y propiedades del oxígeno. Azufre. Obtención y aplicaciones del azufre 125

CAPÍTULO XII

EL ENLACE METALICO.—Caracteres del estado metálico. La estructura del estado metálico. Teoría de Drude y Lorentz del estado metálico: El gas electrónico. Teorías modernas del estado metálico: Método de las bandas electrónicas. Teoría de Pauling. Las aleaciones. Naturaleza de las aleaciones. Teoría de Hume Rothery sobre las fases bimetálicas. Análisis de las aleaciones 133

Págs.

CAPÍTULO XIII

METALURGIA. EL HIERRO Y EL ACERO.—Metalurgia y procesos metalúrgicos. El hierro. Siderurgia. Fundiciones. Acero. Aceros especiales. Hierro dulce. Obtención industrial del acero y hierro dulce. Hierro puro. Aluminio: Obtención y propiedades 142

CAPÍTULO XIV

EL EQUILIBRIO QUIMICO. LEY DE LAS MASAS.—Reacciones homogéneas y heterogéneas. Trabajo y calor en las reacciones químicas. Ley de Hess. Velocidad de una reacción química. Factores que influyen en la velocidad de reacción. Reacciones reversibles: Equilibrios químicos. Ley de acción de masas. Principio de Le Chatelier: Su aplicación a los equilibrios químicos. Aplicación de la ley de las masas a los sistemas heterogéneos 154

CAPÍTULO XV

TEORIA DE LA IONIZACION. ELECTROLISIS.—Teoría de la ionización. Electrolisis: Procesos primarios y secundarios. Leyes de Faraday. Conductividad de las disoluciones de electrolitos. Conductividad molar. Comprobaciones cuantitativas de la teoría de Arrhenius. Limitaciones de la teoría de Arrhenius: Electrolitos débiles y fuertes 164

CAPÍTULO XVI

REACCIONES ACIDO BASE.—Concepto clásico de ácido y de base. Teoría de Arrhenius de los ácidos y bases. Conceptos modernos de ácidos y bases: Teoría de los sistemas solventes y teoría protónica de Brönsted. Fuerza de los ácidos. Ionización del agua: Escala de acidez. Concepto de pH. Indicadores. Hidrolisis. Volumetrías ácido-base 174

CAPÍTULO XVII

REACCIONES DE PRECIPITACION.—Factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos. Producto de solubilidad. Aplicaciones del producto de solubilidad. Efecto del ion común. Disolución de precipitados. Precipitación fraccionada: Separación analítica del Cu y Zn 187

CAPÍTULO XVIII

REACCIONES DE OXIDACION REDUCCION.—Concepto restringido de oxidación y reducción. Concepto electroquímico de la oxidación y de la reducción. La electrolisis como proceso de oxidación-reducción. Energía eléctrica en los procesos de oxidación-reducción: Pilas voltaicas. Equilibrio de un metal con sus iones: Teoría de Nernst. Electrodo normal de hidrógeno. Potenciales electródicos tipos o molares. Pila de Daniell. Pilas de Volta y de Leclanche. Acumuladores: Acumulador de plomo. Oxidantes: Potenciales de oxidación tipo. Número de oxidación. Igualación de las ecuaciones de oxidación-reducción: Semireacciones ion-electrón 193

CAPÍTULO XIX

LAS GRANDES INDUSTRIAS CATALITICAS INORGANICAS.—Descomposición del agua por el carbón: Obtención del gas de síntesis. Amoníaco. Sales amónicas. Acido nítrico. Anhídrido sulfuroso. Acido sulfúrico: Método de las cámaras de plomo. Método de contacto. Propiedades del ácido sulfúrico 206

Págs.

CAPÍTULO XX

REACCIONES NUCLEARES Y ENERGIA ATOMICA.—El núcleo atómico y sus constituyentes. Isótopos. Escalas física y química de pesos atómicos. La ley de los desplazamientos y las familias de elementos radiactivos. Defecto de masa y estabilidad nuclear. Estructura de los núcleos. Fuerzas nucleares; Inestabilidad nuclear: Radiactividad natural. Reacciones nucleares y radiactividad artificial. Transmutaciones nucleares mediante neutrones: Fisión del uranio. Bomba atómica y reactores atómicos. El plutonio y los elementos transuránicos. Fusión nuclear. Isótopos radiactivos y sus aplicaciones 217

CAPÍTULO XXI

EL CARBONO EN LA QUIMICA ORGANICA.—La química del carbono. Caracteres particulares de los compuestos de carbono. Carácter especial del carbono. Enlaces del átomo de carbono: Longitud y ángulos de enlace. Enlaces sencillo, doble y triple entre átomos de carbono. Los enlaces entre los átomos de carbono en el núcleo bencénico 232

CAPÍTULO XXII

ISOMERIA.—Isomería: sus clases. Isomería plana. Isomería estereoquímica. Isomería óptica. Asimetría molecular. Atomo de carbono asimétrico. Desdoblamiento de racémicos. Isomería geométrica. Tautomería. Mesomería 241

CAPÍTULO XXIII

MECANISMOS DE LAS REACCIONES EN QUIMICA ORGANICA.—Mecanismos de reacción. Efecto inductivo. Efecto electrómero. Reactivos electrófilos y nucleófilos 249

CAPÍTULO XXIV

HIDROCARBUROS DE CADENA ABIERTA. PETROLEOS.—Clasificación de los compuestos de carbono. Propiedades de los compuestos de carbono: Grupos funcionales y series homólogas. Hidrocarburos: Clasificación y nomenclatura. Obtención y propiedades de los hidrocarburos saturados. El metano. Obtención y propiedades de los hidrocarburos eténicos. Eteno. Obtención y propiedades de los hidrocarburos etínicos. Acetileno. El petróleo: Su origen. Composición del petróleo. Elaboración del petróleo. Obtención artificial de gasolinas 253

CAPÍTULO XXV

HIDROCARBUROS DE CADENA CERRADA. DESTILACION DE LA HULLA. Hidrocarburos cíclicos. Los ciclanos. El benceno. Reacciones de sustitución del benceno. Derivados de sustitución del benceno. Hidrocarburos bencénicos. El tolueno. Los xilenos. Hidrocarburos polibencénicos. El naftaleno. Antraceno y fenantreno. Destilación seca de la hulla 266

CAPÍTULO XXVI

ALCOHOLES Y FENOLES. ALDEHIDOS Y CETONAS.—La función alcohol. Alcoholes. Propiedades de los alcoholes. Diferenciación entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Alcohol etílico. Fermentación alcohólica. Glicerina. Los fenoles. Analogías y diferencias entre alcoholes y fenoles. El fenol ordinario. Difenoles y trifenoles. Funciones aldehido y cetona. Propiedades generales de aldehidos y cetonas. Propiedades específicas de los aldehidos y de las cetonas. Metanal. Etanal. Acetona 275

Págs.

CAPÍTULO XXVII

LA FUNCION ACIDO. ESTERES, GRASAS Y JABONES.—La función ácido. Propiedades generales de los ácidos orgánicos. Acido fórmico. Acido acético. Acido oxálico. Acidos grasos superiores. Acidos de función alcohol. La función éster. Esterificación y saponificación. Propiedades de los ésteres. Grasas. Jabones 290

CAPÍTULO XXVIII

FUNCIONES NITROGENADAS.—Aminas. Propiedades de las aminas. Nitrilos e isonitrilos. Amidas. La anilina. Urea. Acido cianhídrico 300

CAPÍTULO XXIX

HIDRATOS DE CARBONO, AMINOACIDOS Y PROTEINAS.—Hidratos de carbono: Su clasificación. Osas o monosacáridos. Actividad óptica de los monosacáridos. Obtención de osas. Glucosa. Fructosa. Sacarosa. La industria azucarera. Almidón. Celulosa. La industria de la celulosa e industrias derivadas. Aminoácidos. Proteínas. Constitución y clasificación de las proteínas. Reconocimiento de las proteínas. Caracteres particulares de algunas proteínas 307

CAPÍTULO XXX

MACROMOLECULAS.—Macromoléculas. Formación de macromoléculas por condensación.—Resinas fenol-formol. Resinas urea-formol. Resinas poliésteres. Resinas poliamídicas. Formación de macromoléculas por polimerización. Polietileno y poliestireno. Resinas de polivinilo. Resinas acrílicas. Caucho: Elastómeros. Siliconas. 320